

№ 644

Основы рафинирования цветных металлов

Учебное пособие

Кафедра высокотемпературных процессов, материалов и алмазов
Кафедра металлургии цветных, редких и благородных металлов
Кафедра металлургии цветных металлов Запорожской
государственной инженерной академии

Основы рафинирования цветных металлов

Учебное пособие

Рекомендовано редакционно-издательским
советом университета



Москва 2010

УДК 669.053.2
О-75

Рецензент
д-р техн. наук, проф. *В.С. Панов*

Основы рафинирования цветных металлов: Учеб. пособие/
О-75 Г.А. Колобов, А.В. Елютин, Н.Н. Ракова, В.Н. Бруэк. – М.:
Изд. Дом МИСиС, 2010. – 93 с.
ISBN 978-5-87623-317-2

Дана классификация рафинировочных процессов. Описаны методы рафинирования цветных металлов от неметаллических и металлических примесей. Приведены способы выражения чистоты металлов и содержания в них примесей.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению «Металлургия» по профилям подготовки 150200 «Металлургия цветных металлов» и 150108 «Порошковые, композиционные материалы, покрытия» и по направлению «Коммерция (Торговое дело)» по профилю 080301 «Рынок цветных и драгоценных металлов».

Авторы выражают благодарность Н.А. Пинаевой за помощь в подготовке рукописи.

УДК 669.053.2

ISBN 978-5-87623-317-2

© Колобов Г.А., Елютин А.В.,
Ракова Н.Н., Бруэк В.Н., 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1. Чистота металлов и методы рафинирования	6
1.1. Способы выражения чистоты металлов и содержания примесей	6
1.2. Классификация рафинировочных процессов	7
Контрольные вопросы	9
2. Очистка от неметаллических примесей	10
3. Очистка от металлических примесей	14
3.1. Физико-химические методы	14
3.1.1. Ликвационное рафинирование	14
3.1.2. Сульфидирующее рафинирование	17
3.1.3. Выделение нерастворимых интерметаллических соединений	19
3.1.4. Метод избирательной растворимости	21
3.1.5. Окислительно-восстановительное рафинирование	22
3.1.6. Щелочное рафинирование	28
3.1.7. Хлорное рафинирование	31
3.1.8. Флюсовое рафинирование	32
3.1.9. Дистилляция и ректификация	33
3.1.10. Рафинирование методом химических транспортных реакций	54
3.1.11. Карбонилирование	67
3.1.12. Гидрометаллургическое (химическое) рафинирование	70
3.2. Электролитическое рафинирование	73
3.3. Кристаллофизическое рафинирование	76
3.4. Рафинирующие переплавы	82
Тесты по дисциплине	88
Библиографический список	91

ВВЕДЕНИЕ

Основным продуктом металлургического производства являются металлы. Обычно в результате переработки рудного или вторичного сырья получают так называемые *черновые металлы*, которые содержат большее или меньшее количество примесей, что снижает уровень их потребительских свойств и ограничивает сферы применения. Поэтому очистка металлов от примесей является обязательной операцией в технологической схеме производства практически любого цветного металла.

Очистка металлов и сплавов путем удаления из них примесей называется *рафинированием* (от фр. *raffiner* – очищать). Задача рафинирования – получение металла максимально возможной чистоты как по металлическим примесям, так и по неметаллическим включениям и растворенным газам.

Полученные в результате рафинирования высокочистые металлы зачастую обнаруживают совершенно новые и неожиданные свойства по сравнению с черновыми, что не раз было доказано в истории металлургии. Чистые металлы необходимы для определения их истинных физических и химических свойств, создания сплавов с особыми свойствами и для других целей.

Потребность в чистых металлах увеличилась в середине XX столетия в связи с возникновением и бурным развитием новых направлений в науке и технике:

- атомной энергетики и необходимости в связи с этим получения чистых топливных (уран) и конструкционных (цирконий, бериллий, литий) металлов, которые не содержат вредных примесей и обладают высокой способностью поглощения тепловых нейтронов;

- радиоэлектроники и вычислительной техники, в материалах которых (германий, кремний и др.) нежелательны примеси, изменяющие тип электропроводимости полупроводника;

- реактивной авиации и космической техники, для нужд которых необходимы жаропрочные и жаростойкие материалы, получаемые на основе чистых тугоплавких металлов (вольфрам, молибден, ниобий, тантал, титан);

- порошковой металлургии, которая потребляет порошки из чистых металлов и сплавов;

- получения композиционных материалов на металлической основе;

– производства прецизионных сплавов и массивных монокристаллических отливок.

Однако следует заметить, что рафинирование в цветной металлургии, как правило, не ставит целью получение металлов ультравысокой степени чистоты, как в металлургии полупроводников. Это объясняется следующим.

Во-первых, в большинстве случаев цветные металлы используют как конструкционные и функциональные материалы и применяют их, как правило, не в чистом, индивидуальном виде, а в виде сплавов. Это означает, что в основной, предварительно очищенный металл специально вводят (в количестве процентов и даже десятков процентов) добавки – легирующие элементы с целью повышения уровня каких-либо функциональных свойств металла. Поэтому предварительно очищать металл следует лишь до разумной, технически обоснованной степени чистоты.

Во-вторых, при рафинировании удаляют не все примеси, а только те, которые снижают технологические свойства (так называемые вредные примеси).

И наконец, в-третьих, необходимо учитывать, что достижение каждой следующей ступени очистки металла сопряжено со значительными затратами. Поэтому достигаемая степень чистоты металла должна быть обоснована не только с точки зрения технической целесообразности, но и экономически.

При очистке металлов от примесей используют процессы, основанные на различных химических и физических свойствах основного металла и металлов-примесей; на различном поведении ионов металлов при прохождении постоянного электрического тока через электролит, в состав которого входят ионы основного металла и металлов-примесей; на различной растворимости металлов-примесей в основном металле; на различии давлений паров металлов или их химических соединений и т.д.

1. ЧИСТОТА МЕТАЛЛОВ И МЕТОДЫ РАФИНИРОВАНИЯ

1.1. Способы выражения чистоты металлов и содержания примесей

До настоящего времени не существует единой международной классификации химических веществ по степени их чистоты. Это объясняется разнообразными специфическими требованиями, предъявляемыми к высокочистым веществам и материалам различными отраслями науки и техники.

Химические вещества, используемые при химическом анализе и для научных исследований, еще в начале XX столетия были объединены под общим названием *реактивы*, которое используется и в настоящее время. По степени чистоты реактивы делят на четыре категории:

- 1) чистые (ч.) – до 1 % примесей;
- 2) чистые для анализа (ч.д.а.) – до 0,4 % примесей;
- 3) химически чистые (х.ч.) – до 0,05 % примесей;
- 4) особо чистые (ос.ч.) – менее 0,05 % примесей.

Примечательна быстрота эволюции, которую претерпели показатели, определяющие степень чистоты вещества. Самый давний и распространенный до сих пор показатель – *процент* (от лат. *pro centum* – на сто) содержания в веществе основного компонента или примеси (обозначение – %; $1\% = 10^{-2} = 0,01$). Чаще применяют проценты по массе (% масс), реже прибегают к атомным процентам (% ат.). Позднее для малого содержания примесей стали употреблять единицу *промилле* (от лат. *pro mille* – на тысячу). Обозначение – ‰; $1\text{‰} = 10^{-3} = 0,001 = 0,1\%$.

Концентрацию малых примесей выражают также в единицах *ppm*, *ppb*, *ppT*.

Ppm (*parts per million*) – число частей примеси на один миллион частей основного компонента ($1\text{ ppm} = 10^{-6}$); *ppb* (*parts per billion*) – число частей примеси на один миллиард частей основного компонента ($1\text{ ppb} = 10^{-9}$); *ppT* (*parts per trillion*) – число частей примеси на один триллион частей основного компонента ($1\text{ ppT} = 10^{-12}$).

Единицы *ppm* и *ppb* можно выражать в атомных долях или долях по массе. При выражении в атомных долях металл с концентрацией

примеси, равной 1 ppm, содержит 1 атом примеси на 10^6 атомов основного компонента. Соотношения между вышеуказанными единицами приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Соотношение между единицами измерения

Единица измерения	%	‰	г/г	ppm	ppb	ppT
1 %	1	10	10^4	10^4	10^7	10^{10}
1 ‰	10^{-1}	1	10^3	10^3	10^6	10^9
1 г/г или 1 ppm	10^{-4}	10^{-3}	1	1	10^3	10^6
1 мг/г или 1 ppb	10^{-7}	10^{-6}	10^{-3}	10^{-3}	1	10^3
1 ppT	10^{-10}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-6}	10^{-3}	1

Выражение чистоты вещества через содержание основного компонента широко используется в металлургии. При этом содержание основного компонента принимается равным разности

$$100 \% - \sum C_i \%,$$

где C_i – суммарное содержание определяемых примесей, %.

Так, если общее содержание определяемых в металле примесей составляет 10^{-2} (0,01) %, то говорят, что этот металл имеет чистоту 99,99 % («четыре девятки»).

За рубежом для обозначения чистоты металлов (содержания основного компонента) часто пользуются символом N (nine). Цифра, стоящая перед символом N , означает общее количество девяток (в сумме до запятой и после), а цифра, стоящая после символа N , означает последнюю значащую цифру в выражении чистоты металла в процентах. Например: $2N = 99,0 \%$; $3N5 = 99,95 \%$; $6N2 = 99,99992 \%$; $4N+$ – чистота выше 99,99 % и т.д.

Для обозначения степени чистоты особо чистых металлов и полупроводниковых материалов прибегают к выражению содержания примеси в виде числа ее атомов, содержащихся в 1 см^3 материала, например: 10^{13} , 10^{16} ат/см³ и т.д. Очевидно, что чем меньше показатель степени, тем чище материал.

1.2. Классификация рафинировочных процессов

Иногда в литературе все рафинировочные процессы, предназначенные для очистки черновых металлов от примесей (неметаллических включений, растворенных газов и примесных металлов), по аналогии с классификацией металлургических процессов разделяют на три группы: пиро-, гидро- и электрометаллургические.

К пирометаллургическому рафинированию относят способы, в которых рафинируемая система (основной металл и металлы-примеси) находится в жидком (расплавленном) состоянии.

Гидрометаллургическое рафинирование – это чисто химические способы (например, кислотно-щелочная обработка), основанные на избирательном растворении металлических примесей при обработке основного металла растворами кислот или щелочей.

Электрохимическое рафинирование предусматривает отделение примесных металлов под действием электрического тока в электролитах – водных растворах и расплавленных солях.

Известно, что при любом методе рафинирования используют различия в физико-химических свойствах (температурах плавления и кипения, плотности, электропроводности, химической активности и т.д.) основного (очищаемого) металла и металлов-примесей. Эти различия обуславливают различное их поведение при каком-либо воздействии (физическом, химическом, термическом, электрическом и т.д.) на систему «металл–примесь», что и позволяет выделить в разные фазы основной и примесные металлы. В любом случае при осуществлении рафинирования первоначально гомогенная физико-химическая система «металл–примесь» переходит в гетерогенное состояние (как минимум, двухфазное).

Основываясь на вышесказанном, предлагаем систему классификации построить с учетом другого критерия, а именно формы взаимодействия рафинируемой системы с внешним воздействием, оказываемым на нее. Предлагаемая система классификации укрупненно выглядит следующим образом:

- 1) физико-химические методы рафинирования, к которым относятся как чисто физические или химические методы, так и комбинированные физико-химические;
- 2) электролитическое рафинирование;
- 3) кристаллофизические методы рафинирования;
- 4) рафинирующие переплавы.

Зачастую для получения металла высокой чистоты используют последовательно несколько методов рафинирования.

Предложенная система классификации методов рафинирования, как и любая другая, не является совершенной, однако, на наш взгляд, более точно отражает физико-химическую сущность рафинировочных процессов.

Контрольные вопросы

1. В каких единицах выражается чистота металлов и содержание примесей?
2. Назовите четыре категории степени чистоты реактивов.
3. Промилле: обозначение и соотношение с процентом.
4. Раскройте сущность единиц ppm, ppb и ppt.
5. Выразите в процентах чистоту металлов, записанную как 3N+, 4N3, 6N7.
6. Расшифруйте содержание примеси бора в кремнии, выраженное как 10^{10} и 10^{20} ат/см³. В каком из этих двух случаев кремний чище?
7. Общие принципы классификации рафинировочных процессов.
8. Какова сущность любого метода рафинирования?
9. Назовите четыре укрупненные группы методов очистки металлов.

2. ОЧИСТКА ОТ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

Примеси, которые присутствуют в черновых металлах, можно разделить на три группы:

- 1) растворенные металлические;
- 2) газовые;
- 3) неметаллические.

Газовые примеси (водород, кислород и др.) находятся в расплавленном металле в растворенном виде и при затвердевании расплава образуют твердые растворы замещения или внедрения.

Неметаллические примеси (чаще всего, оксиды) находятся в расплавленном металле в виде нерастворимых твердых частиц.

Для очистки металлических расплавов от неметаллических и газовых примесей применяют такие операции, как отстаивание, фильтрование, центрифугирование, продувка газами, вакуумирование, обработка флюсами и другие, в зависимости от природы очищаемого металла и находящихся в нем примесей. Эти методы по характеру их воздействия на расплав разделяют на адсорбционные и неадсорбционные.

При *адсорбционных* методах расплавы приводятся в соприкосновение с каким-либо рафинирующим средством, удаляющим примеси из расплава. К ним относятся: фильтрование, обработка флюсами, нейтральными или активными газами.

Действие *неадсорбционных* методов основано на нарушении равновесия системы «металл–газ–твердое» во всем объеме расплава. К ним относятся: отстаивание, вакуумирование, центрифугирование, обработка расплавов ультразвуком и постоянным электрическим током.

Отстаивание

Отстаивание расплава как способ рафинирования основано на разнице плотностей расплава и материала неметаллических примесей и осуществляется в результате оседания или всплывания твердых частиц. Крупные частицы при отстаивании расплава отделяются за несколько минут, мелкие (менее 5 мкм) практически невозможно отделить отстаиванием: они равномерно распределяются в объеме расплава в виде взвеси. Поскольку на поверхности твердых частиц, как правило, присутствуют адсорбированные газы, то при отстаивании расплава наблюдается и его дегазация.

Обработка расплава ультразвуком

Рафинирование обработкой расплава ультразвуком основано на том, что при воздействии ультразвука в расплаве возникают пустоты, в которых парциальное давление растворенного в жидком металле газа равно нулю. Например, растворенный в жидком алюминии водород диффундирует в эти пустоты с образованием пузырьков, которые, поднимаясь к поверхности расплава, флотируют мелкодисперсные твердые нерастворимые частицы.

Вакуумирование

Интенсивная дегазация металла происходит при вакуумной обработке расплава. Сущность рафинирования вакуумированием состоит в том, что при создании разрежения парциальное давление газов над расплавом становится меньше давления растворенных в металле газов (например, водорода в алюминии) и последний выделяется из расплава в виде пузырьков. Вакуумирование осуществляется при остаточном давлении 500...1000 Па. Поскольку дегазация вакуумированием связана с диффузией газа в расплаве и с отделением газовых пузырьков, для ее осуществления требуется время, которое составляет от нескольких минут до часа в зависимости от массы расплава. Вакуумирование сопровождается также очисткой расплава от неметаллических примесей в результате флотирующего действия выделяющихся пузырьков газа.

Центрифугирование

Этим методом удаляют из жидких металлов и сплавов твердые частицы под действием центробежных сил. Центробежное рафинирование используют, например, для очистки олова, применяя погружную фильтрующую центрифугу, в которую набирают съемы. Процесс ведут при температуре 300...500 °С. В центрифуге съемы разделяются на жидкий металл, который удаляется из нее при вращении, и остающиеся в центрифуге тугоплавкие твердые соединения. В результате содержание железа в олове снижается до 0,01 %, мышьяка – до 0,1 %. Центробежное рафинирование используют также для обработки чернового свинца, сербристой пены, висмутовых дроссов.

Фильтрация

Фильтрация для очистки расплава от взвешенных дисперсных частиц и оксидных пленок проводится через сетчатые, зернистые и пористые фильтры.

Сетчатые фильтры изготавливают из стеклоткани или металлической сетки с размером ячеек $0,5 \times 0,5$ мм и более. Чем меньше размер ячеек сетки, тем выше степень очистки, но меньше пропускная способность фильтра. Последняя связана и с величиной поверхностного натяжения металла. Так, алюминиевые расплавы не проходят через сетку $0,5 \times 0,5$ мм, поэтому применяют сетки с ячейкой от $0,6 \times 0,6$ до $1,7 \times 1,7$ мм. Преимущество сетчатых фильтров заключается в простоте конструкции и небольших затратах на изготовление и эксплуатацию, недостаток – в быстрой изнашиваемости.

Более глубокую степень очистки обеспечивают зернистые фильтры, в качестве рабочего материала которых используют шамот, магнезит, алунд, графит, гранулированные кремнезем, глинозем и другие материалы. Толщина слоя материала в зернистых фильтрах составляет 100...150 мм из зерен размером 5...15 мм.

Еще более эффективны пористые фильтры, которые изготавливают из спеченной керамики (или металлокерамики) и оформляют в виде фильтрующих элементов различной конструкции. Применение вакуума повышает производительность и эффективность фильтрации жидкого металла через керамические фильтры.

Обработка флюсами

Рафинирование от неметаллических примесей и газов обработкой расплава флюсами основано на том, что эти примеси переходят во флюс в результате растворения или смачивания. Рафинирующие флюсы отличаются по составу от покровных, предохраняющих жидкий металл от окисления. Так, при рафинировании алюминия применяют смесь солей NaCl и KCl (1:1) или сильвинит (22 % NaCl + 78 % KCl) в смеси с отработанным электролитом магниевых электролизеров (78 % NaCl + 22 % KCl). Флюс загружают на зеркало металла и замешивают в расплав. После отстаивания солевой шлак, поглотивший оксидные включения и газы, скачивают с поверхности расплава.

Продувка газами

Для продувки применяют газы, нерастворимые в данном расплаве. Обычно используются аргон (для любых сплавов) и азот (для медных и алюминиевых сплавов). Наряду с химически инертными газами используют и активные, например хлор, который добавляют к аргону или азоту в количестве до 10 % при рафинировании алюминиевых сплавов. Полезное действие хлора состоит в том, что он разрушает окисную пленку, возникающую на поверхности газового пузырька, в результате

чего улучшается прилипание пузырьков к частицам нерастворимых примесей. Вместо газов используют также легколетучие твердые соединения – хлориды алюминия и марганца, гексахлорэтан (для алюминиевых сплавов), хлористый цинк (для алюминиевых сплавов, содержащих цинк), хлористый аммоний (для цинковых и свинцовооловянных сплавов). Во всех случаях необходима достаточно высокая чистота газов и химических соединений по содержанию влаги и кислорода, поскольку эти примеси образуют окисную пленку на поверхности пузырьков, что затрудняет диффузионное проникновение в пузырьки растворенного в металле газа, и эффект очистки резко снижается.

Для увеличения поверхности соприкосновения с очищаемым металлом газы вдувают в расплав в диспергированном состоянии. Раздробление струи вдуваемого газа на мелкие пузырьки (диаметром 0,1...0,5 мм) достигается пропусканием газа через пористые элементы, или насадки.

Дегазация расплавов продувкой нерастворимыми газами основана на том, что в пузырьке такого газа, находящемся в расплаве, парциальное давление растворенного газа первоначально равно нулю. Поэтому растворенный газ переходит из расплава в пузырек до тех пор, пока не наступит равновесие между газовой фазой и расплавом. Одновременно протекает очистка расплава от оксидов и других твердых частиц за счет их флотации.

После продувки расплава газом, независимо от исходной газонасыщенности, содержание растворенного газа (водорода в алюминии) становится равным 0,07...0,1 см³ на 100 г металла, а концентрация неметаллических примесей снижается до 0,01 %.

Кроме хлора, к рафинирующему газу добавляют также фтор, фреон CCl₂F₂ или используют газовую смесь Trigas состава, %: 15 Cl₂, 11 CO, 74 N₂.

Следует заметить, что продувкой жидкого алюминия азотом можно кроме очистки от водорода и твердых частиц снизить содержание таких металлов, как натрий, литий, магний, титан, которые образуют устойчивые нерастворимые в алюминии нитриды.

Контрольные вопросы

1. Назовите три вида примесей в металлах и их характеристики.
2. Какие способы рафинирования относятся к адсорбционным?
3. Какие способы рафинирования составляют группу неадсорбционных?
4. Какова сущность способов очистки металлов от неметаллических и газовых примесей?

3. ОЧИСТКА ОТ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

Металлические примеси присутствуют в основном металле, как правило, в растворенном виде, образуя при кристаллизации твердые растворы различных типов. Удаление из расплава основного металла растворенных в нем примесей других металлов представляет наибольшие трудности по сравнению с другими видами примесей. Для этой цели используются разные методы, которые можно классифицировать на физико-химические, электрохимические, кристаллофизические и рафинирующие переплавы.

3.1. Физико-химические методы

К этой категории относятся как чисто физические или химические методы, использующие различия только в физических или только в химических свойствах основного и примесных металлов, так и комбинированные физико-химические методы, использующие одновременно различия как в физических, так и в химических свойствах.

3.1.1. Ликвационное рафинирование

Под *ликвацией* подразумевается нарушение однородности состава расплава, например 1) расслаивание жидкости по плотности или 2) выпадение кристаллов.

Явление ликвации по первому типу используется при плавке руд и концентратов: поскольку расплавленные металлы и их сульфиды мало растворимы в расплавленных силикатах, удается путем расслаивания по плотности отделить сравнительно небольшое количество металла или штейна от основной массы сплавленной пустой породы (шлака).

Ликвация по второму типу, т.е. с образованием твердой фазы, объясняется неодновременным затвердеванием компонентов сплава, имеющих различную плотность и температуру плавления. В отличие от простых веществ сплавы затвердевают не при определенной температуре, а в некотором интервале температур, в котором и может происходить ликвация.

Ликвационное рафинирование – чисто физический метод рафинирования, основанный на явлении ликвации, которая обусловлена разницей в плотности и температуре плавления основного и примес-

ного металлов. Эта разница проявляется при температурном воздействии на первоначально гомогенную (однофазную) физико-химическую систему «основной металл – примесь», когда при понижении температуры системы уменьшается растворимость примесного металла в основном. Раствор становится пересыщенным по отношению к примеси, поэтому часть ее выделяется из раствора в твердую фазу. В этом случае явление ликвации наблюдается при охлаждении расплава, компоненты которого ограниченно растворимы друг в друге в жидком состоянии. Первоначально однородный (гомогенный) расплав гетерогенизируется с образованием двух фаз (твердой и жидкой), различающихся по плотности и не смешивающихся между собой. Причем, чем больше интервал кристаллизации сплава «основной металл – примесь», тем больше степень ликвации компонентов этого сплава.

Использование ликвации в процессах рафинирования металлов предполагает, что примесь концентрируется в одной из фаз (меньшей по количеству и нерастворимой в основном металле), и степень ее удаления из основного металла определяется не только составом фаз, но и полнотой их разделения. Таким образом, процесс ликвационного рафинирования можно разделить на две стадии: на первой протекают процессы нарушения однородности исходной гомогенной системы (сплава), на второй – разделение образовавшейся гетерогенной системы на две самостоятельные фазы. Для определения условий гетерогенизации исходного гомогенного сплава (определения количества и составов образующихся фаз), состоящего, например, из двух металлов, пользуются диаграммами состояния (плавкости) для конкретных систем с использованием правила рычага.

Ликвационное рафинирование используется для *грубого обезмеживания* чернового свинца, содержание меди в котором составляет 1...3 %. Грубое обезмеживание основано на малой растворимости меди в свинце, которая резко уменьшается с понижением температуры. Уменьшение концентрации меди в расплавленном свинце при снижении температуры, согласно диаграмме состояния свинец–медь, связано с тем, что избыточная медь выделяется в самостоятельную фазу в виде кристаллов меди ($T_{пл}^{Pb} = 327\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{пл}^{Cu} = 1083\text{ }^{\circ}\text{C}$). Плотность кристаллов меди (9000 кг/м^3) меньше плотности расплавленного свинца ($10\text{ }500\text{ кг/м}^3$), поэтому по мере образования кристаллы меди будут всплывать на поверхность расплава, образуя так называемые *медные шликеры*. Шликеры удаляют с поверхности расплава дырчатым ковшом (шумовкой).

Вследствие того что расплавленный свинец хорошо смачивает кристаллы меди, в шликерах (съемах) содержится большое количество свинца, которое возрастает по мере снижения температуры расплава. Поэтому в производственной практике процесс грубого обезмеживания проводят в две стадии периодическим способом последовательно в двух или трех стальных рафинировочных котлах вместимостью 150...400 т, отапливаемых индивидуально.

На первой стадии черновой свинец, выпущенный из шахтной печи с температурой около 1000 °С, охлаждают до температуры 550...600 °С в первом котле. Растворимость меди в свинце при этих температурах не превышает 0,4...0,5 %, поэтому на поверхности расплава выделяются так называемые *сухие* шликеры, содержащие 10...30 % меди и 50...70 % свинца. Эти съемы используют для извлечения из них свинца, меди и других компонентов. После удаления «сухих» шликеров расплав свинца обычно содержит 0,5...0,6 % меди. Выход «сухих» шликеров составляет 18...25 % от массы чернового свинца. В них переходит до 10...20 % свинца, 10...30 % серебра, 50...70 % золота, 50...60 % сурьмы и олова, 70...90 % мышьяка.

На второй стадии расплав после удаления «сухих» шликеров перекачивают во второй котел с температурой 335...345 °С и после выдержки снимают «жирные» шликеры, содержащие 3...5 % меди и 80...90 % свинца, которые направляют в начало процесса обезмеживания. Выход «жирных» шликеров составляет 2...3 % от массы чернового свинца. Содержание меди в свинце после второй стадии обезмеживания снижается до 0,1 %. Минимально возможное остаточное содержание меди в расплаве свинца, обусловленное пределом растворимости меди при этих температурах (0,06 %), на практике не достигается.

Периодическое рафинирование в котлах требует значительных энергозатрат и затрат ручного труда по удалению съемов, поэтому на ряде заводов грубое обезмеживание проводят непрерывно в отражательных или электрических печах с обработкой расплава свинца элементарной серой.

Ликвационное рафинирование используют также для *очистки чернового цинка*, полученного дистилляцией. Общее содержание примесей в нем составляет 3...4 %, в том числе до 3 % Pb, до 0,3 % Fe, до 0,5 % Cd; в качестве примесей присутствуют также медь, мышьяк, сурьма и другие компоненты.

Ликвацией цинк очищают от свинца и железа. Свинец ограниченно растворим в жидком цинке: при 430...450 °С предельная раство-

римость свинца в цинке составляет около 1 %. С железом цинк образует интерметаллические соединения, нерастворимые в цинке.

При ликвационном рафинировании образуются три слоя. Верхний слой представляет собой рафинированный цинк, средний слой – жидкий цинк с повышенным содержанием железа (4...5 %). Нижний слой образует свинец, насыщенный цинком до его содержания 5...6 %. Ликвацию проводят в печах отражательного типа вместимостью 30...150 т. Расплавы выдерживают в печи в течение 24...36 ч. Полученный после ликвации цинк содержит 0,8...1,2 % Pb и 0,03...0,04 % Fe. Извлечение цинка в рафинированный продукт составляет 90 %.

Следует заметить, что явление ликвации, т.е. появление в системе и раздельное существование двух фаз, используется при реализации многих методов рафинирования.

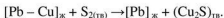
3.1.2. Сульфидирующее рафинирование

Равновесие между металлической и сульфидной фазами лежит в основе теории ряда процессов, применяемых в металлургии цветных металлов, в том числе рафинирования металлов от металлических примесей с помощью серы, а также рафинирования металлов от самой серы с помощью других металлов.

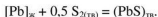
Сульфидирующее рафинирование основано на различном химическом сродстве к сере основного металла и металлов-примесей и образовании в исходной однофазной системе двух различных по физическим и химическим свойствам фаз – металлической и сульфидной. В последней концентрируется примесь в виде сульфида.

Примером этого способа рафинирования является *тонкое обезмеживание* свинца. В любом варианте грубое обезмеживание, основанное на ликвации меди из расплава свинца, не позволяет получить остаточное содержание меди, удовлетворяющее требованиям, предъявляемым к товарному свинцу. Поэтому проводят так называемое тонкое обезмеживание свинца, которое предусматривает обработку расплава свинца элементарной серой. Это позволяет перевести остаточную медь в сульфиды, практически нерастворимые в свинце и имеющие относительно высокую температуру плавления (1130 °C) и низкую плотность (5600 кг/м³).

При замешивании в расплав свинца твердой порошкообразной серы при температуре порядка 340 °C протекает следующая результирующая реакция:



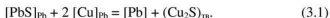
Фактически процесс сульфидирования меди протекает в несколько стадий. Сначала с серой реагирует свинец из-за его высокой активности (концентрации) в системе Pb–Cu:



Твердый PbS (температура плавления 1100 °C) растворяется в жидком свинце:

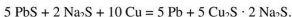


Растворенный в свинце PbS взаимодействует с медью, которая обладает большим, чем свинец, сродством к сере, по обменной реакции



Образовавшаяся полусернистая медь всплывает на поверхность ванны жидкого свинца и удаляется в виде сульфидных съемов (шликеров).

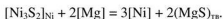
Полнота извлечения меди в Cu_2S определяется равновесием обменной реакции (3.1). Сдвигу равновесия вправо способствует добавка Na_2S :



Тонкое обезмеживание в производственных условиях проводят только в периодически действующих аппаратах. С этой целью предварительно обезмеженный расплав свинца перекачивается в рафинировочный котел, в который при температуре 335...345 °C вводят серу из расчета 1,0...1,2 кг на 1 т свинца. Вмешивание серы в ванну свинца осуществляют с помощью механической мешалки пропеллерного типа с частотой вращения 100...160 мин⁻¹. Сера вводят в несколько приемов, каждый раз снимая с поверхности ванны сульфидные шликеры. Для их лучшего отделения от свинца вместе с серой вводят древесные опилки или коксовую мелочь (при этом образуются более сухие шликеры). К концу операции рафинирования температуру в котле повышают до 370 °C.

Выход сульфидных шликеров составляет 2...5 % от массы свинца. Содержание меди в них 1...5 %, серы 3...4 %. Шликеры возвращают в оборот на грубое обезмеживание, поскольку они содержат не менее 90 % свинца. Остаточное содержание меди после тонкого обезмеживания (0,003...0,0005 %) соответствует требованиям, предъявляемым к рафинированному свинцу. Подобным образом с помощью серы рафинируют олово от меди и железа, сурьму – от железа.

На различном сродстве металлов к сере основано и рафинирование металлов от самой серы. Так, никель рафинируют от серы марганцем или магнием. При использовании, например, магния протекает реакция

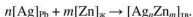


Никель при этом довольно полно освобождается от растворенной в нем в виде Ni_3S_2 серы, так как сродство магния к сере по сравнению с никелем очень велико.

3.1.3. Выделение нерастворимых интерметаллических соединений

Этот метод является разновидностью ликвационного рафинирования. Различие состоит в том, что если при ликвационном рафинировании для перевода примеси в самостоятельную фазу расплав охлаждают, снижая тем самым растворимость примеси в основном металле, то в этом случае для перевода примеси в твердую фазу в систему «основной металл – примесь» вводят еще один металл, образующий с примесью нерастворимое в основном металле интерметаллическое соединение.

Например, для извлечения благородных металлов из черного свинца, содержащего до 50 г/т золота и до 5 кг/т серебра, применяют металлический цинк. Использование цинка объясняется тем, что он образует с золотом и серебром ряд нерастворимых в расплавленном свинце интерметаллических соединений (AuZn , AuZn_3 , AuZn_5 , Ag_2Zn_3 , Ag_2Zn_5) и твердых растворов. Эти соединения имеют относительно высокую по сравнению со свинцом температуру плавления и меньшую плотность, что позволяет образовавшейся твердой фазе легко отделиться от жидкого свинца за счет ликвации. Реакция, например, обессеребривания свинца может быть записана так:



Подобным образом рафинируют черновой свинец от висмута. При плавке свинцового агломерата в шахтных печах основная часть висмута переходит из агломерата в черновой свинец. Поскольку висмут по химическим свойствам мало отличается от свинца, извлечение его из свинца связано со значительными трудностями. Очистка от висмута может быть проведена либо электролитическим рафинированием, либо путем пирометаллургической обработки свинца с использованием таких реагентов, как кальций и магний.

Применение кальция и магния для выделения висмута основано на образовании тугоплавких и малорастворимых в расплаве свинца интерметаллических соединений: Bi_2Ca_3 , BiCa , Bi_3Ca , Bi_2Mg_3 . При низких концентрациях висмута в свинце и в интервале температур рафинирования 350...330 °С в основном кристаллизуются Bi_2Ca_3 , Bi_3Ca и Bi_2Mg_3 . Как показывают термодинамические расчеты и практика работы, использование для рафинирования свинца только одного магния или одного кальция обеспечивает снижение содержания висмута до 0,5 % и до 0,05 % соответственно.

Совместное применение магния и кальция, взятых в отношении 2 : 1, позволяет снизить содержание висмута до 0,01 %, что связано с образованием в такой системе тройного соединения Bi_2CaMg_2 , менее растворимого в свинце по сравнению с двойными соединениями, указанными выше.

Для достижения еще более глубокой очистки от висмута в свинец кроме магния и кальция добавляют сурьму. Сурьма в присутствии кальция и магния образует с висмутом четверное соединение $\text{BiCaMg}_{10}\text{Sb}_2$, которое имеет еще меньшую растворимость. Добавка сурьмы позволяет снизить содержание висмута в свинце до 0,004 %.

На практике процесс удаления висмута осуществляют в обычных рафинировочных котлах с использованием различных технологических схем. В результате получают богатые висмутом (до 5 % Bi) дроссы, которые направляют на извлечение из них висмута.

Свинец после очистки от висмута содержит 0,03...0,07 % кальция и 0,12...0,18 % магния, а также некоторое количество сурьмы и цинка. Для их удаления проводят финишное рафинирование свинца щелочным методом (см. п. 3.1.5).

Еще одним примером использования этого метода является *очистка алюминия от железа*. В этом случае в жидкий алюминий, содержащий более 2 % железа, вводят кремний и охлаждают расплав до 580...600 °С. При этой температуре, согласно тройной диаграмме состояния Al–Fe–Si, из расплава выпадают кристаллы, обогащенные железом, а содержание железа в расплаве снижается до менее 0,7 %. Обедненную железом жидкую фазу отделяют фильтрацией. Аналогичный принцип может быть использован в системах Al–Fe–Cu и Al–Fe–Ni, так как тройная эвтектика в этих системах содержит железо в количестве 0,2...0,4 %.

3.1.4. Метод избирательной растворимости

При очистке металлов *методом избирательной растворимости* в двойную систему «металл–примесь», находящуюся в жидком состоянии, вводят третий компонент, в котором хорошо растворяется основной металл, но не растворяется примесь. При этом примесь выделяется в самостоятельную твердую фазу и ее отделяют от расплава фильтрацией. Удаление металла-растворителя проводят вакуумной дистилляцией. Примером осуществления этого метода является очистка алюминия от железа и кремния. В качестве металлов-растворителей используют магний, цинк и ртуть, а способ называют по наименованию металла-растворителя.

В *магниевом способе* в систему вводят 30 % магния от массы расплава. Во время выдержки эвтектической жидкости 70 % Al – 30 % Mg при температуре 600 °C из нее выделяются кристаллы, обогащенные железом и кремнием. Их отделяют фильтрацией, а магний из отфильтрованного расплава – вакуумной дистилляцией. Для этого фильтрат заливают в вакуумно-дистилляционную печь и нагревают до 850 °C при остаточном давлении 10...15 Па. В этих условиях магний испаряется, его пары переходят в конденсатор, где возгоняются до твердого состояния. Одновременно с магнием испаряются компоненты, имеющие в этих условиях высокую упругость пара (цинк, свинец и др.). После испарения летучих металлов чистый алюминий сливают из печи в ковш и разливают по изложницам.

При использовании *цинкового способа* для снижения содержания железа до 0,15 % и кремния до 1,5 % необходимо сплавить загрязненный алюминий с 80 % цинка. При охлаждении из расплава выпадают почти чистые кристаллы кремния, которые всплывают на поверхность, образуя порошкообразный слой, удаляемый обычным инструментом. Кристаллы, обогащенные железом, удаляют фильтрацией Al–Zn расплава. Отгонку цинка производят в вакуумно-дистилляционных печах при температуре до 1000 °C. Теплота испарения цинка меньше, а упругость пара выше, чем у магния, поэтому энергетические затраты в обоих способах примерно одинаковы.

В *ртутном способе* загрязненный примесями алюминий при температуре 600 °C и давлении 3 МПа растворяют в ртути. Примеси железа и кремния не растворяются и при этой температуре находятся в амальгаме в виде твердых включений. Амальгаму отделяют от них фильтрацией и переводят в холодильник, где из нее выпадают кристаллы почти чистого алюминия, которые отделяют от ртути филь-

рацией. Фильтрат используют как оборотный продукт, а кристаллы алюминия очищают от остатков ртути нагревом в вакууме. Все основные операции ртутного способа ведут при высоких температурах и давлениях, поэтому для его осуществления требуются дорогостоящее оборудование и сложная аппаратура.

Фирма *Pechine* (Франция) разработала ртутный способ очистки алюминия, содержащего ~ 1 % примесей, до чистоты 99,9999 %. По этому способу отходы алюминия капельно орошают ртутью, нагретой до 400 °С, в емкости без доступа воздуха при атмосферном давлении. Нерастворившиеся в ртути примеси отделяют от алюминиево-ртутной амальгамы, а последнюю охлаждают. Выделившиеся при этом кристаллы алюминия отделяют от ртути, а затем нагревают в вакууме для удаления остатков ртути. Работа установки в условиях низких температур и при атмосферном давлении делает ее конструктивно простой и дешевой, но производительность процесса невелика. Связано это с тем, что при рабочих температурах процесса в ртути растворяется мало алюминия, поэтому для осуществления процесса в промышленных условиях необходимо большое количество дорогостоящей ртути.

3.1.5. Окислительно-восстановительное рафинирование

В основу окислительного рафинирования положено различное сродство к кислороду основного и примесного металлов и образование в исходной системе двух фаз – металлической и оксидной, различающихся как по физическим свойствам (плотности), так и по химическому составу. Технологическая сущность способа заключается в селективном окислении примеси кислородсодержащим реагентом и ошлаковании образовавшихся оксидов примесного металла. В качестве окислителя чаще всего используют газообразные окислители (воздух, кислород), иногда – твердые (оксиды рафинируемого металла). Образовавшийся избыток кислорода в основном металле удаляют путем последующего проведения операции раскисления (восстановительного рафинирования).

Окислительное рафинирование

При использовании способа окислительного рафинирования примеси в виде свободных или ошлакованных оксидов периодически удаляются с поверхности металлической ванны механическим способом. Некоторая часть примесей, оксиды которых обладают высо-

ким давлением паров при температуре процесса (As_2O_3 , Sb_2O_3 , SnO и др.), частично или полностью переходит в парогазовую фазу. Таким образом, окислительное рафинирование состоит из двух основных стадий: окисления примесей и отделения образовавшихся оксидов примесей от металлической фазы ликвацией или улетучиванием.

Физико-химической основой окислительного рафинирования являются:

- меньшее сродство к кислороду рафинируемого металла по сравнению с удаляемыми примесями;
- ограниченная растворимость оксидов примесных металлов в объеме расплава основного металла и меньшая их плотность в сравнении с рафинируемым металлом.

Окислительное рафинирование возможно, если давление диссоциации оксида основного металла больше давления диссоциации оксида металла-примеси, т.е. $p_{\text{O}_2}(\text{Me}_{\text{осн}}\text{O}) > p_{\text{O}_2}(\text{Me}_{\text{пр}}\text{O})$. Очевидно, что первым необходимым условием окисления примеси является создание в системе определенного давления кислорода, которое должно быть больше, чем $p_{\text{O}_2}(\text{Me}_{\text{пр}}\text{O})$ при заданной температуре. Обычно это условие легко достигается путем продувки металлической ванны воздухом или кислородом.

Концентрация основного металла в системе «металл–примесь» всегда значительно выше концентрации примеси, а давление диссоциации оксидов зависит от активности (концентрации) металлов (рис. 3.1).

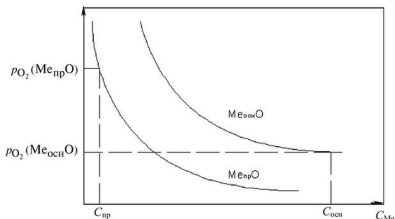


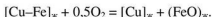
Рис. 3.1. Зависимость давления диссоциации оксидов основного и примесного металлов от концентрации примеси

Поэтому в связи с различием в активностях металлов на первом этапе будет окисляться не примесь, обладающая большим сродством к кислороду, а основной металл:



Этому же способствует неравномерное распределение потоков воздуха в ванне расплава, что ведет к местному переокислению основного металла.

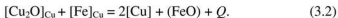
В цветной металлургии процессы окисления используют при рафинировании тяжелых металлов – меди, свинца и никеля. Типичным примером окислительного рафинирования является *огневое рафинирование черновой меди* (в основном от железа). Результирующая реакция этого процесса выглядит следующим образом:



Из-за высокой активности меди в расплаве вначале протекает реакция ее окисления:



Оксид меди (I) ограниченно растворим в расплаве меди (при 1216 °C в жидкой меди растворяется 2,5 % O_2). По мере насыщения ванны металла Cu_2O возрастает давление его диссоциации. Растворение оксида также сопровождается усреднением состава ванны за счет механического перемешивания. Наступает момент, когда $p_{\text{O}_2}(\text{Cu}_2\text{O})$ становится больше $p_{\text{O}_2}(\text{FeO})$, что делает возможным протекание обменной реакции



Поскольку оксид примеси (FeO) мало растворим в меди, то из-за различия их плотностей он всплывает на поверхность ванны в виде шлака. Процесс удаления железа из меди будет протекать вплоть до установления равновесия обменной реакции. Количественная характеристика установившегося равновесия выражается через константу равновесия реакции (3.2):

$$K_p = \frac{(\text{FeO})[\text{Cu}]^2}{[\text{Cu}_2\text{O}][\text{Fe}]}.$$

При активности меди, равной 1:

$$K_p = \frac{(\text{FeO})}{[\text{Cu}_2\text{O}][\text{Fe}]}.$$

Отсюда остаточная концентрация железа составит

$$[\text{Fe}]_{\text{мин}} = \frac{(\text{FeO})}{[\text{Cu}_2\text{O}]K_p}.$$

Это выражение позволяет установить предельно возможные остаточные концентрации примесей (в данном случае – железа) в том или ином металле (в данном случае – меди) при достижении термодинамического равновесия, если известны величины констант равновесия обменных реакций и значения давления диссоциации оксидов. Для случая рафинирования черновой меди рассчитанные предельные остаточные концентрации примесей оказались равными: для железа и цинка – 0,003 %, для никеля – 0,13 %.

Анализируя выражение для определения минимально возможной концентрации примесей, можно отметить, что наиболее благоприятные термодинамические условия для рафинирования меди от железа должны достигаться при снижении концентрации FeO в шлаке и увеличении содержания Cu_2O в меди. На практике это достигается периодическим удалением шлака с поверхности жидкой меди и поддержанием в массе металла предельно высокой концентрации Cu_2O за счет продувки ванны воздухом.

Температура оказывает неоднозначное влияние на удаление примесей. С одной стороны, основная обменная реакция является экзотермической и, согласно правилу Ле-Шателье, при повышении температуры равновесие реакции (3.2) сдвигается влево, что приведет в общем случае к повышенной остаточной концентрации примесей в рафинируемом металле. С другой стороны, с ростом температуры увеличивается растворимость Cu_2O в металлическом расплаве, а это должно благоприятствовать процессу рафинирования.

Технология окислительного (огневого) рафинирования черновой меди строго следует выводам термодинамического анализа процесса. Черновую медь в жидком или в твердом виде загружают в отражательную или поворотную печь, отапливаемую мазутом или природным газом. Черновая медь обычно содержит, %: 96,8...99,5 Cu, 0,03...0,3 S, 0,01...0,1 Fe, 0,1...0,5 Ni, 0,05...0,25 Pb, 0,05...0,1 As, 0,05...0,3 Sb, небольшие количества олова, селена, теллура, цинка, до

100 г/т Au и до 2 кг/т Ag. Все примеси, за исключением благородных металлов, а также никеля, селена и теллура, отличаются большим сродством к кислороду, чем медь, и поэтому основным металлом может быть очищен от них методом окислительного рафинирования. Температура в печи поддерживается в пределах 1200...1250 °С, при которой медь находится в жидком состоянии. Насыщение ванны кислородом проводят продувкой расплава воздухом, который подают в печь по футерованным стальным трубкам, вводимым через специальные окна. При барботаже ванны металл хорошо перемешивается и растворенный монооксид меди равномерно распределяется по всему объему ванны. Окисление меди ведут до предела насыщения металла кислородом (12,4 % Cu_2O). Окисляющиеся примеси в виде шлака всплывают на поверхность ванны, так как их плотность значительно ниже плотности жидкой меди.

Шлак периодически или непрерывно удаляют из печи гребками и в качестве оборотного материала возвращают на переработку в конвертеры. С целью уменьшения активности оксидов примесей в шлаке в печь загружают небольшое количество флюса в виде кварца. Всплывающие оксиды примесей образуют с кремнеземом силикаты, что способствует снижению активности оксидов примесей в шлаке и более глубокому удалению примесей из меди. Однако сильное разбухание шлака флюсами не дает необходимого эффекта. В этом случае снижается не только величина активности оксидов примесей, но и активность оксида основного металла, способного в больших количествах растворяться в силикатном расплаве. Целесообразнее работать с небольшим количеством шлака, периодически удаляя его из печи по мере выгорания примесей.

Огневое рафинирование позволяет достаточно полно удалить из меди примеси, отличающиеся большим сродством к кислороду (железо, марганец, цинк, кобальт, свинец). При окислении олова кроме SnO образуется SnO_2 . Оба оксида частично растворяются в жидкой меди. Поэтому при рафинировании черновой меди, богатой оловом, процесс проводят с добавкой основных флюсов, с которыми оксиды олова образуют стannаты, нерастворимые в расплаве меди. Примеси золота, серебра, никеля, селена, теллура остаются в меди. Дальнейшую очистку металла осуществляют электролитическим способом.

Восстановительное рафинирование (раскисление)

При окислительном рафинировании, как было показано выше, очистка от примесей эффективна в том случае, когда концентрация

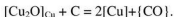
кислорода, растворенного в рафинируемом металле, максимальна. Следовательно, очищенный от примесей металл содержит в своем составе избыточный кислород, который значительно ухудшает механические и другие свойства металла. Поэтому после окислительного рафинирования избыток кислорода удаляют, восстанавливая растворенный оксид основного металла добавлением в расплавленный металл элемента с большим сродством к кислороду. Таким образом, *раскисление* – это удаление растворенного в металле кислорода с помощью какого-либо восстановителя (раскислителя).

Раскисление металлов – процесс, обратный окислительному рафинированию. Поэтому физико-химический характер реакций окислительного рафинирования и реакций раскисления металлов одинаков. Раскислитель должен удовлетворять следующим требованиям:

- обладать значительно большим сродством к кислороду, чем раскисляемый металл;
- не ухудшать качество основного металла в тех концентрациях, которые необходимы для раскисления;
- оксид раскислителя должен быть нерастворим в основном металле.

Процесс раскисления металлов рассмотрим на примере раскисления меди углеродом, которое проводят после ее окислительного (огневого) рафинирования. Сродство к кислороду углерода при 1100...1200 °C существенно выше, чем у меди. Кроме того, углерод не образует с медью ни химических соединений, ни растворов, следовательно, медь не будет загрязняться раскислителем.

Раскисление меди заключается в удалении из нее избыточного кислорода, растворенного в виде Cu_2O . Реакцию раскисления меди углеродом можно представить в виде

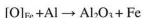


Металл в этом процессе как бы «кипит», что объясняется выделением пузырьков монооксида углерода.

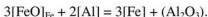
В качестве углеродсодержащего материала при раскислении (или «дразнении») меди ранее использовали сырую древесину (жерди), сейчас применяют малосернистый мазут или природный газ. В результате раскисления содержание кислорода в меди снижается до 0,02 %, что эквивалентно 0,18 % Cu_2O (при начальном 12,4 % Cu_2O). Такую медь направляют в качестве растворимого анода (отсюда название «анодная медь») на финишное электролитическое рафинирование.

Иногда в качестве раскислителя используют металлы, имеющие большое сродство к кислороду. Так, при раскислении стали, содер-

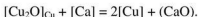
жащей растворенный в виде FeO кислород, в качестве раскислителя применяют алюминий, который, имея большее чем железо сродство к кислороду, вступает с ним во взаимодействие, образуя Al_2O_3 , всплывающий на поверхность стали в виде шлаковой массы:



или



При раскислении меди в качестве раскислителя могут быть использованы такие металлы, как Mn, Zr, Li, Ca. Например, при использовании кальция протекает следующая реакция:



3.1.6. Щелочное рафинирование

Щелочное рафинирование является разновидностью окислительно-го. При обычном окислительном рафинировании для снижения активности (концентрации) оксидов примесных металлов в шлаковой фазе используют различные приемы непрерывного или периодического удаления шлака с поверхности металлической ванны. Для этой же цели можно использовать способы, предусматривающие связывание оксидов примесных металлов в более прочные химические соединения, что достигается добавлением специальных реагентов, например щелочи.

Процесс щелочного рафинирования состоит из: 1) окисления примесей, находящихся в расплавленном металле; 2) взаимодействия образовавшихся оксидов примесей со щелочью, что сопровождается получением отдельной фазы щелочного плава; 3) разделения щелочного плава и металлической фазы и 4) переработки щелочного плава.

Типичным примером щелочного рафинирования является *очистка черного свинца от мышьяка, сурьмы и олова*, основанная на способности оксидов этих примесей образовывать с NaOH прочные, нерастворимые в свинце соединения. Черновой свинец, полученный при восстановительной плавке, как правило, содержит, %: 0,8...5,0 Cu, 0,3...2,2 As, 0,3...1,5 Sb, 0,05...0,2 Bi, благородные металлы и другие примеси (в частности, олово). Наличие в свинце мышьяка, сурьмы и олова снижает его механические и антикоррозионные свойства. Кроме того, если в свинце содержится этих примесей более 0,3...0,5 %, то существенно осложняется процесс извлечения из свинца благородных металлов. Поэтому в производственной практике свинец по-

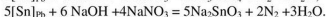
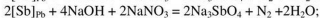
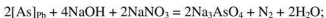
сле обезмеживания (пп. 3.1.1 и 3.1.2) подвергается щелочному рафинированию.

Химическое взаимодействие при окислении мышьяка, сурьмы и олова протекает в диффузионном режиме в жидкой фазе. По этой причине в процессе щелочного рафинирования осуществляют контакт двух фаз: окислителя, в качестве которого используют натриевую селитру NaNO_3 , и щелочного плава, основными компонентами которого являются NaOH (85 %) и NaCl (15 %). Хлорид натрия вводят в щелочной расплав в количестве до 20 % для экономии более дорогого и дефицитного NaOH .

Процесс рафинирования ведут при температуре 420...450 °С. Селитра, которую вводят в расплав непрерывно, нагревается, плавится и разлагается при температуре выше 308 °С с образованием свободного кислорода по реакции



Выделяющийся кислород активно окисляет примеси мышьяка, сурьмы и олова, имеющих большее сродство к кислороду по сравнению со свинцом. Образующиеся оксиды этих примесных металлов, проявляя амфотерные свойства, взаимодействуют с селитрой и щелочью, образуя нерастворимые в свинце соответственно арсенат, антимонат и станнат натрия:



Поскольку свинец присутствует в большом избытке, он окисляется в первую очередь. При его окислении образуется п्लомбит натрия Na_2PbO_3 , который окисляет по обменным реакциям указанные выше примеси мышьяка, сурьмы, олова и тем самым способствует рафинированию свинца.

Образующиеся антимонат и станнат натрия при температуре рафинирования практически нерастворимы в щелочном плаве. Растворимость арсената натрия в этих условиях достигает 25 % (или 9 % по мышьяку). Таким образом, переходя в щелочной плав, примеси образуют гетерогенную смесь: расплав $\text{NaOH} - \text{NaCl} - \text{Na}_3\text{AsO}_4$ и твердые частицы антимоната и станната натрия.

Накопление примесей увеличивает вязкость щелочного плава, что ухудшает условия разделения щелочной и металлической фаз. Поэтому максимальное содержание примесей в плаве, определяемое из

условия достаточной его жидкотекучести, при температуре 400 °C составляет 21...24 % в сумме по мышьяку и сурьме и 13 % по олову.

Процесс щелочного рафинирования свинца *периодическим* способом осуществляется в четыре технологические стадии:

- 1) заливка щелочи в аппарат, устанавливаемый на рафинировочный котел с черновым свинцом;
- 2) добавка селитры и окисление примесей с переводом их в щелочной плав;
- 3) выпуск щелочного плава из аппарата;
- 4) переработка щелочного плава.

Продолжительность первой и третьей стадий не превышает 10...15 мин, а длительность окисления (вторая стадия) зависит от состава черного свинца, скорости его циркуляции через слой щелочи и расхода селитры. Свинец после щелочного рафинирования содержит до 0,02 % Sb и не более чем по 0,1 % As и Sn.

Переработка щелочного плава производится с целью выделения сурьмянистого, оловянистого и мышьяковистого кеков в отдельные продукты. Периодическое щелочное рафинирование, несмотря на высокий уровень механизации, требует значительных трудозатрат и характеризуется низкой производительностью.

Способ *непрерывного щелочного рафинирования свинца* позволяет преодолеть указанные недостатки. Расход реагентов и технологические параметры этого способа аналогичны периодическому щелочному рафинированию, но затраты времени сокращаются за счет ликвидации вспомогательных операций, стабилизации состава продуктов, снижения окисления свинца и перехода его оксидов в щелочной плав.

При очистке относительно чистого свинца, сумма содержаний сурьмы и мышьяка в котором не превышает 0,2...0,5 %, целесообразно применять щелочное рафинирование с *получением твердых плавок*. В этом случае на поверхность свинца загружают небольшое количество щелочи (примерно в 10 раз меньше, чем при обычном способе), но для окисления примесей дозу селитры увеличивают в 2–2,5 раза сверх обычной.

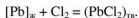
В этих условиях происходит интенсивное окисление свинца и примесей, температура свинца достигает 550...600 °C и образуется твердый плав, который снимают с поверхности свинца.

Расход реагентов в этом способе составляет, кг/т свинца: 1,5...2 NaOH и 15...17 NaNO₃. Выход плава, содержащего 50...70 % Pb (металлического и окисленного), 3...5 % Sb, 2...5 % As, достигает 8...12 % от массы свинца.

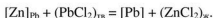
3.1.7. Хлорное рафинирование

На различном сродстве металлов к химическим элементам, кроме ранее рассмотренных сульфидирующего и окислительно-восстановительного рафинирования, основаны и некоторые другие виды рафинирования, например хлорное. При барботировании газообразного хлора через черновой металл образуется хлорид примесного металла, имеющего большее сродство к хлору по сравнению с основным металлом.

Таким способом, например, осуществляется *очистка черного свинца от цинка*, содержание которого после извлечения из свинца благородных металлов (п. 3.1.3) составляет ~ 0,6 %. При пропускании хлора через жидкий свинец при 390 °С в первую очередь (из-за различия в активностях свинца и цинка в расплаве) реагирует с хлором свинец по реакции



Образовавшийся PbCl_2 взаимодействует с цинком по обменной реакции, поскольку нормальное сродство к хлору у цинка выше, чем у свинца:



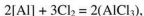
Для этой реакции при температуре 390 °С $\Delta G = -63136$ Дж.

Результирующую реакцию можно записать следующим образом:

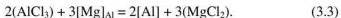


Образовавшийся ZnCl_2 не растворяется в жидком свинце и всплывает на его поверхность вследствие разности плотностей.

Хлорное рафинирование широко используется в *металлургии алюминия*. По степени убывания сродства к хлору при температуре около 1000 °С металлы могут быть расположены в следующий ряд: Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Si, Fe, Ni, Cu. Отсюда следует, что при обработке хлором расплавленного алюминия из него могут быть удалены только кальций, натрий и магний. При рафинировании алюминия, например, от магния последовательность протекания реакций хлорирования такая же, как и при рафинировании свинца от цинка. Вначале с хлором взаимодействует алюминий:



а затем протекает обменная реакция



Образующийся хлорид магния всплывает на поверхность металлической ванны и растворяется в покровном слое флюса. Вместе с магнием практически полностью удаляются из алюминия примеси натрия и кальция (остаточное содержание – до 0,001 %).

Рафинирование первичного (электролитического) алюминия от магния хлором ведут при температуре 750...770 °С непосредственно в ковшах, доставляемых в литейное отделение из цеха электролиза. Для этого через расплавленный алюминий по кварцевым или графитовым трубкам продувают газообразный хлор. Для ковша вместимостью 1200...1300 кг продувка хлором занимает 10...15 мин. Расход хлора составляет ~ 0,1 % от массы металла, потеря алюминия – около 1 %.

Реакция взаимодействия магния с хлором экзотермична, что приводит к перегреву металла, поэтому продувку хлором проводят при возможно более низкой температуре.

При продувке алюминия хлором из ковша выделяются хлор, пары AlCl_3 и теряется много алюминия. Чтобы это исключить, в настоящее время практикуется продувка не чистым хлором, а смесью хлора с азотом (с содержанием хлора в смеси 3...6 % объемн.). При продувке азотом с добавкой хлора затрачивается 0,3...0,5 кг хлора на 1 т алюминия, а потеря металла в виде паров AlCl_3 составляют ~ 0,2 кг на 1 т алюминия.

Предлагается также очистку алюминия от магния производить вдуванием в расплав в струе азота порошкообразного AlCl_3 . При этом протекает обменная реакция (3.3), при которой хлор не выделяется в атмосферу, а непрореагировавший AlCl_3 и образовавшийся MgCl_2 поглощаются покровным слоем флюса.

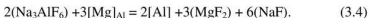
Нейтральные газы (аргон, азот) применяют, как правило, для очистки алюминия от твердых включений и растворенных газов (водорода). Однако продувкой азотом можно снизить содержание и некоторых металлических примесей, например, натрия, лития, магния, титана, т.е. таких металлов, которые образуют устойчивые нерастворимые в алюминии нитриды.

3.1.8. Флюсовое рафинирование

Флюсы в некоторых случаях могут выполнять роль рафинирующего агента при очистке основного металла от металлических примесей. Флюсовое рафинирование основано на химическом взаимо-

действии активного компонента флюса с примесным металлом, которое выводит образующееся соединение в шлаковую фазу.

Так, для рафинирования вторичных алюминиевых сплавов от магния наибольшее распространение нашел метод, основанный на большем по сравнению с алюминием сродстве магния к фтору. При использовании этого метода в промышленной практике применяют фторсодержащий флюс–криолит Na_3AlF_6 , который вносят в ванну алюминия:



Магний, находящийся как примесь в алюминии, при взаимодействии с криолитом связывается во фторид MgF_2 , который переходит в шлаковую фазу. Содержание магния в алюминии при этом можно снизить до 0,05 %.

Теоретический расход криолита составляет 6 кг на 1 кг удаляемого магния, на практике он в 1,5–2 раза выше. Реакция (3.4) идет при температуре 850...900 °С. С целью снижения температуры процесса криолит вводят в смеси с 40 % NaCl и 20 % KCl . Эта тройная смесь при температуре рафинирования (~800 °С) находится в жидком состоянии.

3.1.9. Дистилляция и ректификация

В основе этих способов рафинирования лежит различие в температурах кипения компонентов смеси (раствора, сплава).

Дистилляция (или перегонка) – разделение жидких смесей на отличающиеся по составу части (*фракции*). Она осуществляется как процесс испарения кипящей смеси с последующей конденсацией образовавшегося пара. При этом происходит разделение исходной смеси (раствора, сплава) на ее составные части в соответствии с температурами кипения этих составных частей: низкокипящие компоненты переходят в пар и затем конденсируются, образуя *дистиллят*, а высококипящие – концентрируются в неиспарившейся жидкости (*кубовом остатке*). Таким образом, дистиллят становится обогащенным низкокипящим компонентом, а кубовый остаток обедняется им. Простая дистилляция – процесс периодический.

В отличие от дистилляции, которая является однократным (периодическим) процессом, *ректификация* – процесс многократный, повторяющийся.

Обычно термин «испарение» относят к процессам перехода вещества из жидкого состояния в газообразное. (Испарение твердого ве-

щества называется *возгонкой*, или *сублимацией*.) Важной характеристикой испаряемости вещества является давление его насыщенного пара, называемое также *упругостью пара*. Упругость пара постоянна при данной температуре и практически не зависит от величины давления остаточных газов в системе (внешнего давления).

Физико-химические основы

Физико-химические основы явлений испарения в однокомпонентных системах. Согласно правилу Гиббса однокомпонентные системы, т.е. системы, состоящие из одного чистого вещества, моновариантны. Это значит, что в условиях термодинамического равновесия их состояние однозначно может быть описано одним параметром. В качестве параметра, характеризующего такую систему, принимают либо давление насыщенного пара P^0 , либо температуру T . Между этими параметрами существует определенная связь, которая строго описывается уравнением Клаузиуса – Клапейрона:

$$d\ln P^0 = -\lambda/RT^2 dT,$$

где λ – скрытая теплота испарения.

Управление Клаузиуса – Клапейрона неудобно для практических расчетов, поэтому применяют его интегральные формы с различной степенью приближения к реальности:

первое приближение: $P^0 = (A/T) + B$,

второе приближение: $P^0 = (A/T) + B\ln T + C$,

где A , B , C – постоянные, зависящие от химической природы вещества и интервала температур.

Все интегральные уравнения – приближенные и удовлетворительно описывают равновесное состояние систем при испарении только при относительно низких давлениях, когда связь между давлением P , объемом V и температурой T подчиняется уравнению состояния идеальных газов Клапейрона – Менделеева:

$$PV = nRT,$$

где n – число молей.

Однако вследствие того что большинство пирометаллургических процессов протекает при относительно небольших давлениях, не превышающих 10^5 Па, применение интегральных уравнений закономерно.

На основании интегральных уравнений, следующих из уравнения Клаузиуса – Клапейрона, рассчитаны значения давления паров металлов в зависимости от температуры, пользуясь которыми можно условно разделить металлы на следующие четыре группы:

- 1) летучие – Hg, Rb, Cs, K, Cd, Na, Zn, Mg;
- 2) среднелетучие – Sr, Li, Ca, Ba, Sb, Pb;
- 3) малолетучие – Sn, Ag, Be, Al, Cu, Au, Ni;
- 4) практически нелетучие – Pt, Mo, Ta, W и другие тугоплавкие редкие металлы.

Фазовые равновесия в моновариантных системах могут быть представлены графически линиями равновесия в системе координат $P - T$ (рис. 3.2).

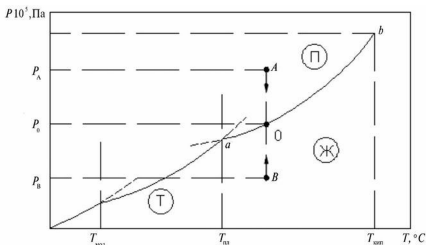


Рис. 3.2. Диаграмма зависимости давления насыщенного пара от температуры

Из фазовой диаграммы состояния однокомпонентной системы следует, что кривая aOb соответствует равновесному состоянию системы при различных температурах. Согласно данной диаграмме на кривой равновесия aOb есть ряд точек, характеризующих вещество. Например, точка пересечения кривых равновесия в системах «пар – твердое» и «пар – жидкое» (точка a) соответствует температуре плавления, индивидуальной для каждого конкретного вещества. Точка кипения b , находящаяся на кривой равновесия в системе «пар – жид-

кое», указывает на значение температуры, при которой давление насыщенного пара вещества равно внешнему, например атмосферному давлению (10^5 Па).

При этом необходимо учитывать, что точка кипения и температура кипения – понятия не однозначные. Температура кипения, при которой фактически начинается кипение жидкости, отличается от точки кипения. Это различие определяется тем, что для начала процесса кипения давление пара должно превышать внешнее давление на величину, достаточную для преодоления гидростатического давления жидкости и сил поверхностного натяжения при образовании газового пузыря в жидкости.

В целом режим кипения жидкости реализуется только в случае, если имеет место соотношение

$$P^0 \geq P_{\text{вн}} + P_{\text{ж}} + (2\sigma/r)K,$$

где P^0 – давление насыщенного пара в объеме жидкости на глубине $h_{\text{ж}}$ от внешней поверхности раздела фаз Ж – П;

r – радиус парового пузыря в жидкости;

$P_{\text{ж}} = h_{\text{ж}}\rho_{\text{ж}}$ – гидростатическое давление жидкости на глубине $h_{\text{ж}}$ ($\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости при данной температуре);

σ – поверхностное натяжение.

Из диаграммы фазового соотношения однокомпонентной системы следует, что она будет стремиться к равновесию за счет конденсации пара, если ее исходное состояние соответствует точке A , т.е. из системы будет конденсироваться вещество ($A \rightarrow$ к точке O), если наблюдается неравенство

$$P^0 < p_A,$$

где p_A – парциальное давление вещества в точке A .

Система будет стремиться к равновесию за счет перехода части вещества в паровую фазу, если исходное ее состояние соответствует точке B , т.е. в системе будут протекать процессы испарения ($B \rightarrow$ к точке O), если давление пара меньше равновесного при данной температуре, т.е. если

$$P^0 < p_B,$$

где p_B – парциальное давление вещества в точке B .

Следует отметить, что любой самопроизвольный процесс протекает либо с выделением тепла (например, при конденсации), либо с

поглощением тепла (при испарении). Поэтому для практических пирометаллургических расчетов важно знать количество тепла, которое необходимо затратить для осуществления процессов, в том числе и процессов испарения. Расход тепла на испарение Q может быть рассчитан по уравнению

$$Q = \int_{T_{\text{нач}}}^{T_{\text{пл}}} c_{\text{т}} dT + \lambda_{\text{пл}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} c_{\text{ж}} dT + \lambda_{\text{исп}} + \int_{T_{\text{кип}}}^{T_{\text{исп}}} c_{\text{г}} dT,$$

где $T_{\text{нач}}$, $T_{\text{пл}}$, $T_{\text{кип}}$, $T_{\text{исп}}$ – температура соответственно начальная, плавления, кипения и испарения вещества;
 $\lambda_{\text{пл}}$, $\lambda_{\text{исп}}$ – скрытая теплота плавления и испарения вещества;
 $c_{\text{т}}$, $c_{\text{ж}}$, $c_{\text{г}}$ – теплоемкости твердой, жидкой и газообразной форм вещества.

Для металлургических расчетов важно не только знать термодинамическую вероятность протекания процессов, но их скорость, т.е. кинетику испарения. Наиболее точно скорость процесса испарения вещества в нормальных условиях может быть рассчитана по уравнению Дальтона:

$$v_{\text{исп}} = k/P_{\text{вн}}(P^0 - P'),$$

где $v_{\text{исп}}$ – скорость испарения вещества;

k – постоянная;

P' – давление пара в слое, расположенном непосредственно над поверхностью испаряющегося вещества;

$P_{\text{вн}}$ – внешнее давление.

Определить давление пара в слое, расположенном непосредственно над поверхностью вещества, трудно, поэтому практически используют ряд приближенных уравнений, которые можно применять только при соблюдении определенных условий. Например, при испарении вещества в вакууме скорость испарения достаточно точно может быть рассчитана по уравнению Лэнгмюра:

$$v_{\text{исп}} = 0,05883 P^0 \sqrt{M_{\text{п}}/T},$$

а в случае отгонки пара с потоком инертного газоносителя (в виде паргазовой смеси) по уравнению

$$v_{\text{исп}} = (P^0 v_{\text{иг}} M_{\text{п}})/(P_{\text{общ}} V_{\text{п}}),$$

где $v_{\text{пр}}$ – скорость потока парогазовой смеси;

M_n – молекулярная масса вещества в паровой фазе;

$P_{\text{общ}}$ – общее давление парогазовой смеси;

V_n – объем пара испаряющегося вещества при давлении $P_{\text{общ}}$.

Физико-химические основы явлений испарения в двухкомпонентных системах. В соответствии с правилом Гиббса двухкомпонентные системы бивариантны и, следовательно, для их описания необходимо использовать уравнения, зависящие от трех параметров: давления пара P , температуры T и состава N .

При постоянстве одного из указанных параметров уравнение состояния системы примет вид изотермы $P = f(N)$ или изобары $T = f(N)$. Следовательно, фазовое равновесие в данном случае может быть изображено на плоскостях в координатах $P - N$ при $T = \text{const}$ и $T - N$ при $P = \text{const}$. Состав и выход продуктов согласно таким диаграммам зависит от ряда факторов, в частности, от степени взаимодействия компонентов в конденсированной фазе (два варианта).

Первый вариант. Если два компонента A и B , давления насыщенного пара которых равны соответственно p_A^0 и p_B^0 , образуют две самостоятельные нерастворимые друг в друге конденсированные фазы, то парциальные давления этих компонентов p_A и p_B будут равны соответственно давлениям насыщенных паров чистых компонентов A и B . Иначе говоря, в данном случае каждый из компонентов будет вести себя так же, как вел бы в отсутствие другого компонента.

Общее давление над системой не зависит от состава смеси и определяется уравнением

$$p_B + p_A = p_A^0 + p_B^0 = P_{\text{общ}} \text{ при } T = \text{const},$$

где $P_{\text{общ}}$ – общее давление парогазовой смеси.

Мольные доли y_A и y_B компонентов A и B в газовой фазе

$$y_A = p_A^0 / (p_A^0 + p_B^0); y_B = p_B^0 / (p_A^0 + p_B^0)$$

определяются только давлением насыщенного пара чистых компонентов (p_A^0 и p_B^0) и, следовательно, температурой проведения процесса, так как $p_A^0 = f(T)$ и $p_B^0 = f(T)$ не зависят от состава конденсированной части системы.

Второй вариант. Если же два компонента образуют в конденсированном состоянии растворы друг с другом, т.е. одну конденсиро-

ванную фазу, то к таким системам применим закон Рауля, который указывает на зависимость парциальных давлений каждого компонента от его концентрации в жидкой фазе x :

$$p_A = x_A p_A^0 \text{ и } p_B = x_B p_B^0,$$

а молярные доли этих компонентов в газовой фазе y определяются по уравнениям:

$$y_A = (p_A^0/P_{\text{общ}})x_A \text{ и } y_B = (p_B^0/P_{\text{общ}})x_B.$$

Таким образом, парциальное давление компонентов над смесью в этом случае будет зависеть не только от температуры, но и от взаимодействия их друг с другом в конденсированном состоянии. Следовательно, разделение двух компонентов этих смесей будет также определяться названными выше параметрами.

Влияние состава и взаимодействия компонентов на процесс перехода в жидкую фазу может быть проиллюстрировано разбором диаграмм фазового равновесия системы $A - B$ с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии (рис. 3.3). Диаграмма $T - N$ показывает, что области I, III, VI представляют собой идеальные растворы. Поэтому и на диаграмме $P - N$ давления паров компонентов пропорциональны составу смеси в этих областях в соответствии с законом Рауля (линия T_1 и наклонные участки линий T_2 и T_3). Области II, IV, V представляют собой механическую смесь компонентов, поэтому в этих областях наблюдается независимость общего давления и, следовательно, парциальных давлений компонентов A и B от состава смеси (горизонтальные участки линий T_2 и T_3).

Практика дистилляции

В цветной металлургии дистилляцию применяют, например, для выделения из полиметаллического сырья летучих соединений таких редких рассеянных металлов, как рений, селен, германий. Так, рений выделяют в отдельный продукт в виде оксида в процессе переработки сульфидных медных концентратов; соединения селена (SeO_2) – из шламов медноэлектролитного производства; германий в виде легколетучего хлорида GeCl_4 – из германийсодержащих материалов.

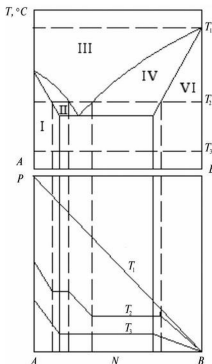
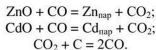


Рис. 3.3. Диаграмма зависимости давления P от состава N системы $A-B$ при температурах T_1 , T_2 , T_3

Одним из примеров использования дистилляции является также *получение цинка из окисленного сырья*. Из числа присутствующих в цинковом сырье металлов наиболее летучими являются кадмий и цинк (температуры кипения 767 и 907 $^\circ\text{C}$ соответственно). Другие металлы-спутники имеют значительно большие температуры кипения, превышающие 1700 $^\circ\text{C}$. Если вести восстановление металлов из такого сырья, то в газовой фазе будут присутствовать практически только цинк и кадмий в виде паров, а другие компоненты шихты останутся в твердом остатке от дистилляции (*раймовке*).

Шихта для дистилляции представляет собой смесь обожженного агломерированного концентрата и углеродистого восстановителя – кокса. Основные химические взаимодействия сводятся к восстановлению оксидов цинка и кадмия монооксидом углерода, а также к газификации последнего:



Прямое восстановление углеродом имеет подчиненное значение, поскольку в этом случае процесс идет в твердой фазе и контакт реагентов затруднен. Полученные пары металлов направляются в конденсатор. Для предотвращения окисления металлов температура в конденсаторе не должна быть выше 600...650 °С, а атмосфера – восстановительной. В системе конденсации цинк и кадмий получают в виде пыли (*пьюсеры*).

В металлургии титана известным дистилляционным процессом является *вакуумная сепарация реакционной массы*. Суть процесса заключается в разделении реакционной массы, которая представляет собой механическую смесь продуктов, образовавшихся в результате магниетермического восстановления TiCl_4 – губчатого титана и MgCl_2 , а также избыточного магния – восстановителя.

Отделение хлористого магния и магния от титановой губки основано на относительно низких температурах кипения Mg (1103 °С) и MgCl_2 (1418 °С). Однако отгонка при температурах кипения этих компонентов нецелесообразна, так как в этом случае титановая губка интенсивно взаимодействует с материалом реторты, что сопровождается ухудшением качества губки. Поэтому в производственных условиях сепарацию титановой губки проводят при высоком вакууме, что позволяет существенно снизить температуру сепарации. Действительно, при остаточном давлении, равном 1,33 Па, температура кипения хлористого магния снижается до 700 °С, а магния – до 400 °С. Однако в производственных условиях с целью повышения скоростей отгонки магния и его хлорида сепарацию ведут при 900...1000 °С. На отечественных заводах дистилляцию проводят непосредственно в ретортах восстановления, при этом в качестве конденсатора используют оборотную реторту. По этой схеме реторту-конденсатор после окончания сепарации отделяют от реторты с губчатым титаном и используют в следующем цикле восстановления.

Дистилляционное рафинирование

При дистилляционном рафинировании металлических систем используют разницу величин упругости паров основного и примесных металлов. Обычно дистилляционное рафинирование применяется для отгонки легколетучих примесных металлов от основного, менее ле-

тучего металла. Процесс осуществляется способом однократной дистилляции или ректификации.

Однократная дистилляция дает хорошие результаты, когда разница величин давлений насыщенных паров компонентов системы – большая величина. На практике установлено, что дистилляцией можно успешно разделить два компонента жидкого сплава, если температуры их кипения разнятся больше чем на 50° . Например, цинк отгоняют из латуней (сплавов меди с цинком) и свинца при температурах 800 и 600°C соответственно, используя значительную разницу в температурах кипения цинка (907°C), меди (2600°C) и свинца (1740°C). Так же разделяют магний (температура кипения 1107°C) и алюминий (2500°C).

Вакуумная дистилляция осуществляется в вакууме. Понижение внешнего давления позволяет существенно снизить температуру дистилляции и увеличить скорость отгонки легколетучих компонентов смеси.

Скорость испарения, как и скорость всякого физического или химического процесса, сильно зависит от скорости удаления из зоны реакции образующихся продуктов. При атмосферном давлении остаточные газы, т.е. внешнее давление, тормозят испарение, так как уменьшают скорость диффузии паров в направлении конденсатора. Чем выше остаточное давление и, следовательно, плотность остаточных газов, тем медленнее осуществляется диффузия паров к конденсатору и, следовательно, меньше скорость испарения. И наоборот, чем ниже остаточное давление, тем быстрее испаряющийся металл удаляется к конденсатору и, следовательно, больше скорость его испарения. Дистилляцию стремятся проводить в глубоком вакууме, так как в этом случае приемлемые для практики скорости испарения достигаются при относительно невысоких температурах, поскольку при уменьшении внешнего давления температуры кипения компонентов смеси также уменьшаются.

Так как изменение внешнего давления практически не влияет на равновесие при испарении жидкостей, то объяснить влияние вакуума с точки зрения термодинамики нельзя. Благоприятное действие вакуума на дистилляцию проявляется в основном не в изменении условий равновесия, а в ускорении процесса испарения. Вакуум способствует непрерывному удалению пара летучего металла из реакционного пространства в конденсатор. Это приводит к более интенсивному испарению металлов в вакууме, чем при атмосферном давлении. Процессы дистилляции имеют достаточную для практических целей

скорость лишь тогда, когда равновесное давление пара ($P_{\text{равн}}$) перегоняемого металла становится равным или большим, чем остаточное давление ($P_{\text{ост}}$) в системе, т.е. $P_{\text{равн}} \geq P_{\text{ост}}$.

Увеличения равновесного давления можно достичь при атмосферном давлении повышением температуры. И наоборот, при меньшей температуре можно обеспечить высокую скорость процесса испарения, понижая остаточное давление до равновесного или еще ниже, т.е. проводя процесс дистилляции в вакууме.

Таким образом, вакуум практически нужно рассматривать как фактор кинетический, за счет которого при меньшей температуре можно обеспечить достаточную скорость процесса испарения, понижая остаточное давление до равновесного и еще ниже. Положительная роль вакуума заключается также в предохранении испаряемого металла от окисления и снижении содержания газов в металлах, подвергнутых вакуумной обработке.

Отметим, что величина остаточного давления влияет на характер течения паров металла в вакуумной системе по направлению к конденсатору. По мере снижения остаточного давления (т.е. повышения вакуума) характер течения газа (пара) переходит от вязкостного к вязкостно-молекулярному и к чисто молекулярному, что связано со все увеличивающейся длиной пробега молекул испаряемого металла. При глубоком вакууме (остаточное давление $10^{-3} \dots 10^{-4}$ Па), который нередко применяется в процессах дистилляции при очистке металлов от примесей, в конденсатор направляется молекулярный поток (пучок) паров металла.

Характерным примером использования вакуумной дистилляции является *рафинирование черного свинца от цинка*. На рафинирование поступает черновой свинец, в котором содержание цинка относительно невелико и составляет обычно 0,6...0,7 %. Раствор цинка в жидком свинце описывается закономерностями идеальных растворов для двухкомпонентной системы.

Парциальное давление паров цинка и свинца в данном случае, в соответствии с законом Рауля, определяется составом раствора и упругостями паров свинца и цинка над чистыми компонентами при той же температуре:

$$\begin{aligned} p_{\text{Zn}} &= p_{\text{Zn}}^0 x_{\text{Zn}}, \\ p_{\text{Pb}} &= p_{\text{Pb}}^0 (1 - x_{\text{Zn}}), \end{aligned}$$

где p_{Zn} и p_{Pb} – парциальные давления цинка и свинца над черновым свинцом;

p_{Zn}^0 и p_{Pb}^0 – упругости паров цинка и свинца над чистыми компонентами при той же температуре;
 x_{Zn} – мольная доля цинка в расплаве.

При конденсации газовой фазы состав конденсата будет определяться соотношением парциальных давлений цинка и свинца:

$$(m_{Zn})_k / (m_{Pb})_k = p_{Zn} A_{Zn} / p_{Pb} A_{Pb},$$

где $(m_{Zn})_k$ и $(m_{Pb})_k$ – массы цинка и свинца в конденсате;
 A_{Zn} и A_{Pb} – атомные массы цинка и свинца.

Учитывая, что $x_{Zn} \ll 1$ и $(1 - x_{Zn}) \approx 1$, получаем выражение для определения остаточной концентрации цинка в свинце после конденсации паров:

$$C_{Zn} = \frac{(m_{Zn})_k p_{Pb}^0}{(m_{Pb})_k p_{Zn}^0} \cdot 100, \quad (3.5)$$

где C_{Zn} – содержание цинка в свинце, % масс.

Последнее уравнение связывает равновесную концентрацию цинка в черновом свинце с составом конденсата, соответствующим этой концентрации. Например, если необходимо получить конденсат, содержащий не более 9...10 % свинца ($m_{Zn}/m_{Pb} \approx 10$), то в соответствии с уравнением (3.5) остаточное содержание цинка в свинце нельзя получить ниже 0,016 %. Более глубокое рафинирование будет сопровождаться возрастанием концентрации свинца в конденсате.

Остаточное содержание цинка в свинце зависит также от температуры, поскольку отношение p_{Pb}^0 / p_{Zn}^0 с повышением температуры увеличивается. (Результаты расчета остаточной концентрации цинка в свинце приведены на рис. 3.4.) Как следует из рисунка, для более глубокой очистки от цинка целесообразно вести рафинирование при меньших температурах. Однако при снижении температуры уменьшается скорость отгонки цинка, поэтому для получения приемлемых значений скорости испарения цинка расплавы подвергают вакуумированию.

Пузырек пара может образоваться в жидкости в том случае, если давление пара в нем превысит внешнее давление над расплавом и гидростатическое давление на той глубине, где образуется пузырек. В условиях вакуумного рафинирования, когда давление паров цинка не превышает 50 Па, пузырек образуется в расплаве на глубине не более 0,5 мм, т.е. испарение происходит практически с поверхности ванны свинца.

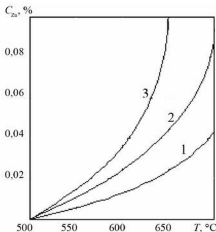


Рис. 3.4. Зависимость остаточной концентрации цинка в свинце от температуры и состава конденсата при отношении m_{Zn} / m_{Pb} : 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20

При этом поверхностный слой ванны обедняется по содержанию цинка и дальнейшее рафинирование лимитируется подводом цинка из более глубоких слоев ванны к поверхности. Таким образом, перемешивание расплава при рафинировании является необходимым условием.

Скорость отгонки цинка определяется в основном температурой процесса и давлением паров цинка:

$$v = 0,5413k \frac{p_{Zn}S}{\sqrt{T}},$$

где S – рабочая поверхность расплава;

p_{Zn} – давление пара цинка над ванной;

k – эмпирический коэффициент, определяемый на действующей установке и зависящий от конструктивных особенностей аппарата.

Периодическое вакуумное обесцинкование свинца проводят при 600...620 °С и остаточном давлении 4...7 Па. Аппарат для вакуумного рафинирования представляет собой цилиндр диаметром 3 м, изготовленный из стали толщиной 20...30 мм. Верхняя часть цилиндра кессонирована и служит конденсатором паров цинка. По центру установлена труба, в которой помещен насос, обеспечивающий циркуляцию свинца со скоростью 10 т/мин. Аппарат устанавливается на рафинировочный котел.

Нижняя часть корпуса аппарата погружена в ванну жидкого свинца, образуя гидрозатвор при вакуумировании. Воздух из внутреннего пространства аппарата откачивается вакуум-насосом. Уровень свинца в аппарате поднимается выше ванны в котле, не доходя до конденсатора на 300...400 мм. Свинец в аппарате разбрызгивается в виде капель с помощью насоса и нескольких разбрызгивателей. Цинк осаждается на поверхности конденсатора в виде дендритного мелкокристаллического осадка.

По окончании операции аппарат снимают с котла, удаляют осадок цинка и используют его для операции обессеребривания. Конденсат содержит 80...90 % Zn и 10...20 % Pb. В свинце остается 0,03...0,05 % Zn. Степень отгонки цинка составляет 95 %.

Периодическое вакуумное рафинирование в котлах является длительной операцией: для очистки 150 т свинца необходимо 12...15 ч, в том числе 5...6 ч на нагрев, 4...5 ч на дистилляцию и 3 ч на охлаждение.

Для интенсификации процесса разработан метод и аппаратура *непрерывного вакуумного рафинирования*, применяемые на заводе Порт-Пири (Австралия). Свинец из котла непрерывного обессеребривания с температурой 350 °C поступает в приемное отделение установки для нагрева. Установка представляет собой серию обогреваемых котлов с приваренными к их днищам трубами, расположенными в топке. Пройдя последовательно три котла, свинец нагревается до температуры 580...620 °C и с помощью сифона подается в котел-питатель, из которого по барометрической трубе перетекает в вакуумный котел.

В вакуумном котле свинец заполняет полость под конусом и по распределительным трубам вытекает на коническую испарительную поверхность. Из пленки свинца на поверхности конуса цинк интенсивно испаряется и конденсируется на водоохлаждаемой крышке вакуумного котла. Крышку-конденсатор заменяют через 16 ч вакуумирования, после осаждения на ней 2...3 т конденсата, содержащего 90...95 % Zn и 5...10 % Pb.

Обесцинкованный свинец (0,03...0,09 % Zn) стекает на дно котла и непрерывно отводится через гидрозатвор из жидкого свинца. Остаточное давление поддерживается равным 2...2,7 Па. Производительность установки – 16...37 т/ч свинца.

Ректификация

Ректификацией называется такой способ разделения двух компонентов смеси, когда перегонку проводят в форме непрерывного

противоточного процесса, в котором операции испарения и конденсации отдельных фаз (*фракций*) многократно повторяются. При ректификации, как и при дистилляции, для разделения компонентов используется их различная летучесть, причем теоретически может быть достигнута любая степень разделения с выходом, приближающимся к 100 %, конечно, при условии, что компоненты не образуют азеотропных смесей. Ректификация позволяет разделять компоненты с весьма близкими температурами кипения (до 0,5 °С). Если при однократной дистилляции образующийся поток паров движется от поверхности испарения до поверхности конденсации, то при ректификации поток жидкости (сконденсированных паров) направляется вниз по колонне навстречу поднимающемуся потоку паров, благодаря чему между ними происходит интенсивный массо- и теплообмен.

«Движущей силой» ректификации является разность между фактическими и равновесными концентрациями компонентов в газовой фазе, отвечающими данному составу жидкой фазы. Парожидкостная система стремится к достижению равновесного состояния, в результате чего пар при контакте с жидкостью обогащается низкокипящими компонентами (НКК), а жидкость – высококипящими (ВКК). Так как жидкость и пар движутся навстречу друг другу, то при достаточной высоте колонны в ее верхней части может быть получен почти чистый НКК, а в нижней – чистый ВКК.

Некоторые из металлов (например, ртуть, цинк, кадмий, литий) можно подвергать ректификационному разделению и очистке непосредственно в элементарном виде. Однако для большинства металлов этот процесс может быть осуществлен лишь с использованием их летучих соединений (как правило, галогенидов).

Процесс ректификации осуществляют в ректификационных установках (рис. 3.5), которые состоят из куба-испарителя, снабженного нагревателем, ректификационной колонны, конденсатора (дефлегматора) и холодильника. Внутри колонны установлены горизонтальные полки – тарелки, объединенные в вертикальную шахту. Каждая из тарелок имеет порог, удерживающий жидкость на определенной высоте, переливные трубки для слива жидкости и отверстия для прохода парогазовой смеси (ПГС). При сборке колонны отверстия в тарелках ориентируют так, чтобы путь ПГС через колонну был наиболее длинным, зигзагообразным.

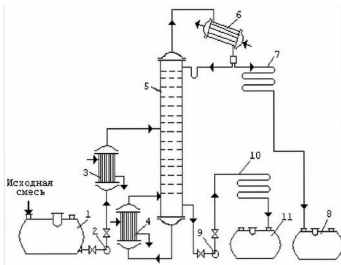


Рис. 3.5. Схема ректификационной установки: 1 – емкость для исходной смеси; 2, 9 – насосы; 3 – теплообменник-подогреватель; 4 – кипятильник; 5 – ректификационная колонна; 6 – дефлегматор; 7 – холодильник дистиллята; 8 – емкость для сбора дистиллята; 10 – холодильник кубовой жидкости; 11 – емкость для кубовой жидкости

Колонна по высоте разделена на две зоны, имеющие разные назначения: нижнюю (*исчерпывающую*) – обогреваемую и верхнюю (*укрепляющую*) – необогреваемую. В нижней части колонны необходимо в максимальной степени удалить из жидкости НКК, т.е. «исчерпать» жидкость для того, чтобы в куб-испаритель стекала жидкость, близкая по составу к чистому ВКК. Соответственно эта часть колонны называется исчерпывающей. В верхней части колонны должно быть обеспечено возможно большее «укрепление» паров, т.е. обогащение их НКК, чтобы с верха колонны выводились пары, близкие по составу к чистому НКК, поэтому эта часть колонны называется укрепляющей. Тарелки обогреваемой зоны имеют больший объем жидкости, в необогреваемой зоне используют тарелки с более плоским дном, в которых может удерживаться меньший объем.

Разделяемую смесь (питание) подают в среднюю часть колонны (рис. 3.6). Смесь заполняет среднюю (питающую) тарелку и стекает на тарелку, расположенную ниже. На этой тарелке жидкость встречается с поднимающимся паром, который пробулькивает через жидкость, проходя через отверстия, закрытые колпачками. При соприкосновении с жидкостью часть менее летучего компонента пара отдает жидкости

свою скрытую теплоту испарения и конденсируется из пара в жидкость, давая конденсат, более богатый высококипящим компонентом, чем сам пар. В то же время жидкость, получив часть тепла, образует пар, более богатый низкокипящим компонентом, чем сама жидкость.

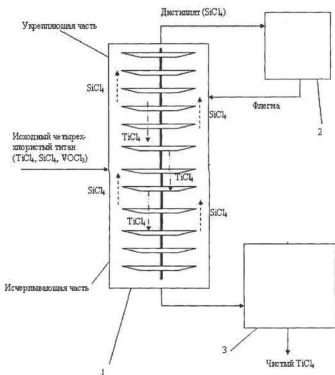


Рис. 3.6. Схема ректификационной установки: 1 – ректификационная колонна; 2 – конденсатор-дефлегматор; 3 – кубиспаритель

В результате этого пар, проходящий на расположенную выше тарелку, оказывается обогащенным более летучим компонентом по сравнению с паром, поступающим с нижних тарелок, а жидкость, стекающая на расположенную ниже тарелку, обогащена менее летучим компонентом по сравнению с жидкостью, поступающей с тарелки, расположенной выше. В процессе движения пара вверх по колонне он непрерывно будет обогащаться НКК, а жидкость, перетекающая вниз с тарелки на тарелку, будет непрерывно обогащаться ВКК.

При применении колонны с достаточным числом тарелок и правильной регулировке режима работы колонны из верхней ее части выходят пары, представляющие собой чистый НКК, а жидкость, стекающая в куб (кубовый остаток), представляет собой чистый ВКК. Поступающие в конденсатор пары НКК конденсируются, причем большая часть конденсата, называемого *флегмой*, подается на верхнюю тарелку колонны для орошения пара, а остальная (меньшая) часть конденсата (дистиллят) поступает в сборник – холодильник и выводится из процесса.

Испарение жидкости на тарелке происходит за счет тепла конденсации пара. Из пара конденсируется и переходит в жидкость преимущественно ВКК, концентрация которого в поступающем на тарелку паре выше, чем в жидкости на тарелке. При равенстве теплот испарения компонентов бинарной смеси для испарения 1 моля НКК необходимо сконденсировать 1 моль ВКК, т.е. фазы на тарелке обмениваются эквимольными количествами компонентов.

Основной характеристикой компонентов смеси, используемой при разделении методом ректификации, является *коэффициент относительной летучести*, или *коэффициент разделения*. Он представляет собой отношение концентраций НКК и ВКК в паровой и жидкой фазах в состоянии равновесия. Его рассчитывают по формуле

$$\alpha = \frac{y_i / y_{\text{осн}}}{x_i / x_{\text{осн}}},$$

где x_i и y_i – мольная доля i -го компонента соответственно в жидкости и равновесном с ней паре;

$x_{\text{осн}}$ и $y_{\text{осн}}$ – мольная доля основного компонента соответственно в жидкости и паре.

Коэффициент α можно также рассчитать как отношение давления пара чистых компонентов: i -го и основного при одной и той же температуре. Если $\alpha > 1$, то паровая фаза обогащается примесью, если же $\alpha < 1$, то примесь концентрируется в кубовой жидкости.

Системы, у которых коэффициент разделения во всем диапазоне концентрации компонентов сохраняется постоянным, называются *идеальными*. Такими обычно являются смеси веществ с близкими свойствами, например $\text{TiCl}_4 - \text{VOCl}_3$, $\text{TiCl}_4 - \text{SiCl}_4$, $\text{TiCl}_4 - \text{SnCl}_4$ и др. Идеальные системы подчиняются закону Рауля, согласно которому

$$p_i = x_i / p'_i,$$

где p_i – давление пара i -го компонента;
 x_i – концентрация i -го компонента в жидкости;
 p_i' – давление пара чистого i -го компонента.

Для идеальных бинарных систем концентрации компонентов в жидкости (x) и паре (y) связаны уравнением

$$y_i = \frac{\alpha x_i}{1 + (\alpha - 1)x_i}.$$

Это уравнение называют уравнением фазового равновесия системы «жидкость–пар».

Чем выше коэффициент относительной летучести, тем более полно разделяются компоненты смеси. Вместе с тем эффективность разделения в большой степени зависит от соотношения между количеством стекающей жидкости и поднимающегося пара. Это соотношение называют *флегмовым числом* (R). Для укрепляющей части колонны флегмовое число равно отношению количества флегмы к количеству дистиллята; для исчерпывающей части колонны – отношению суммарного количества флегмы к количеству питающей жидкости.

Разделительную способность ректификационной колонны характеризуют числом теоретических тарелок. *Теоретическая тарелка*, или *теоретическая ступень разделения*, представляет собой равновесное состояние между жидкостью и паром на тарелке и описывается уравнением фазового равновесия системы «жидкость–пар» (см. выше). На основе этого уравнения находят необходимое число теоретических тарелок для разделения двойной смеси при работе колонны с полным возвратом флегмы (уравнение Фenske – Андервуда):

$$N = \frac{\lg \frac{y_i}{x_i} \left(\frac{1 - x_i}{1 - y_i} \right)}{\lg \alpha},$$

где x_i и y_i – концентрация НКК соответственно в жидкости на нижней тарелке и в паре, уходящем с верхней тарелки, мольные доли.

При работе колонны в рабочем режиме, т.е. с непрерывным питанием и непрерывным отбором продуктов, число необходимых теоретических тарелок определяется не только концентрациями исходного и конечного продуктов, но и расходом исходной жидкости (т.е. производи-

тельностью колонны), степенью отбора продуктов и флегмовым числом. Эффективность разделения уменьшается с увеличением производительности колонны и уменьшением флегмового числа, которое прямо пропорционально энергетическим затратам на испарение жидкости.

Чем меньше коэффициент относительной летучести примеси, тем более высокое флегмовое число требуется для ее отделения, поэтому отделять близкокипящие примеси ректификацией неэкономично. Для таких примесей рациональнее применять химические методы очистки.

Примером применения ректификации является очистка TiCl_4 от примесей хлоридов и оксихлоридов различных металлов и в первую очередь SiCl_4 . Тетрахлориды титана и кремния имеют значительную разницу между температурами кипения (136 и 57 °C соответственно) и характеризуются неограниченной взаимной растворимостью в жидком состоянии. Сущность процесса разделения TiCl_4 и SiCl_4 можно проследить с помощью t -(x , y) диаграммы (рис. 3.7), где x и y – концентрации компонентов в жидкости и паре соответственно.

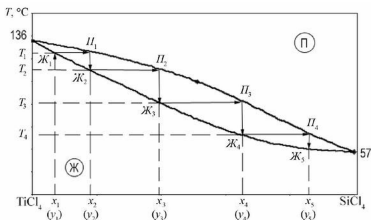


Рис. 3.7. Изобарическая диаграмма зависимости состава пара и жидкости от температуры для системы $\text{TiCl}_4 - \text{SiCl}_4$

На диаграмме состояния системы $\text{TiCl}_4 - \text{SiCl}_4$ нижняя кривая соответствует составу жидкостей, равновесных с паром, а верхняя кривая – составу пара, равновесного с жидкостью. Нагревая исходную жидкую смесь состава x_1 до температуры кипения t_1 (точка Ж_1), получим находящийся в равновесии с жидкостью пар (точка П_1). Отбор и конденсация этого пара дают жидкость состава x_2 , обогащенную НКК, т.е. SiCl_4 . Нагревая эту жидкость далее до температуры кипения t_2 (точка Ж_2), по-

лучим пар (точка P_2), конденсация которого дает жидкость с еще большей концентрацией SiCl_4 , имеющую состав x_3 , и т.д. Отсюда следует, что при многократном чередовании процессов испарения и конденсации эффективность разделения TiCl_4 и SiCl_4 резко повышается и в итоге можно получить жидкость (дистиллят), представляющую собой практически чистый SiCl_4 . Аналогично, исходя из паровой фазы (точка P_3), соответствующей составу жидкости x_4 , путем проведения ряда последовательных процессов конденсации и испарения можно получить жидкость (кубовый остаток), состоящую почти целиком из ВКК, т.е. TiCl_4 . Особенности описанного процесса используются на практике при реализации технологии ректификации.

Перед ректификацией технический четыреххлористый титан (ТЧТ) обычно очищают от хлоридов алюминия и ванадия химическими методами, а сам процесс ректификационного рафинирования проводят в две стадии. На первой стадии отделяют SiCl_4 и другие НКК, выводя их в дистиллят, от TiCl_4 , который переводится в кубовый остаток. Во второй ректификационной колонне отделяют от TiCl_4 примеси ВКК (TiOCl_2 , FeCl_3 , AlCl_3 и др.), оставляя их в кубовом остатке. Отбираемый дистиллят представляет собой чистый TiCl_4 . Очищенный по этой схеме четыреххлористый титан (ОЧТ) содержит примесей от 10^{-3} до 10^{-5} %. Извлечение ТЧТ в ОЧТ составляет 96 %.

Еще одним примером применения ректификации является *рафинирование цинка от свинца и кадмия*. Черновой цинк, поступающий на ректификацию, содержит кадмий и свинец, температуры кипения которых соответственно равны 767 и 1745 °С (температура кипения цинка 907 °С). Жидкий черновой цинк подается в среднюю часть ректификационной колонны, на нижнюю тарелку необогреваемой зоны. По мере заполнения объема этой тарелки уровень жидкости в ней превышает порог, и жидкость переливается на расположенную ниже тарелку и затем последовательно проходит все тарелки обогреваемой зоны сверху вниз. Чем ниже опускается расплав, тем выше становится его температура, и создаются лучшие условия для отгонки более летучего кадмия. Цинк при этом также испаряется, но в меньших количествах.

Пары металлов поднимаются в верхнюю, необогреваемую часть колонны, отдают тепло и конденсируются. Полученный конденсат (флегма), переполняя тарелки, вновь сливается вниз.

Тарелки верхней части колонны нагреваются за счет теплоты конденсации; расплав в этой части колонны поддерживается в состоянии кипения. По мере движения паров по тарелкам вверх они обогаща-

ются кадмием, жидкость также обогащается этим компонентом. Вследствие этого температура тарелок понижается.

В результате ректификации с самой верхней тарелки колонны выходят концентрированные пары кадмия, а на самой нижней тарелке собирается жидкий цинк, очищенный от кадмия. Менее летучие, чем цинк, примеси в частности свинец, переходят в расплав на нижней тарелке.

На практике рафинирование черного цинка проводят в две стадии: на первой отгоняют цинк и кадмий, стремясь оставить свинец в расплаве на нижней тарелке; на второй разделяют цинк и кадмий. Установка состоит из двух колонн: «свинцовой» и «кадмиевой» (для очистки от свинца и кадмия соответственно).

В свинцовой колонне испаряется около 80 % поступающего цинка, остальное количество выводится на ликвационное разделение со свинцом. После отделения от свинца этот цинк возвращается на ректификацию в свинцовую колонну.

Чистый цинк из нижней части кадмиевой колонны направляют в миксер и далее разливают в чушки. Конденсат кадмиевой колонны представляет собой сплав цинка и кадмия с содержанием последнего около 40 %.

Извлечение цинка в рафинированный металл составляет 95...96 %, а кадмия в сплав-конденсат – более 90 %.

3.1.10. Рафинирование методом химических транспортных реакций

Упругость пара большинства металлов недостаточно высока для осуществления их дистилляции при относительно невысоких температурах. Перегонка веществ с помощью химических транспортных реакций (ХТР) как средство их очистки основывается на превращении основного металла в химическое соединение, более летучее, чем примеси, в нем содержащиеся. Это дает возможность при последующем разложении легколетучего соединения получить очищенный металл, причем обычно значительно более чистый, чем при непосредственной (обычной) дистилляции, если она и осуществима.

Принцип перегонки вещества методом ХТР состоит в следующем. Пусть в системе протекает обратимая гетерогенная реакция между твердым или жидким веществом A и газом или паром B с образованием газообразного продукта реакции C :



Если такую реакцию заставить в одном месте аппарата протекать слева направо, а в другом – в обратном направлении, то в первом месте количество твердого или жидкого вещества *A* будет уменьшаться, а во втором – увеличиваться. Результатом такого процесса и явится перегонка, или транспортировка, вещества *A* из одной части аппарата в другую с помощью химической реакции.

Принципиальное отличие перегонки методом ХТР от обычной (прямой) дистилляции состоит в том, что в данном случае переносчиками вещества служат не его пары, а пары химического соединения этого вещества. Поэтому в отличие от обычной дистилляционной перегонки с помощью ХТР могут перегоняться вещества, практически нелетучие при температуре обычной дистилляции. Кроме того, если при обычной дистилляции вещество всегда переносится из горячей зоны в более холодную, то в случае ХТР может иметь место перегонка из более холодной области в более горячую.

Направление перегонки вещества зависит от знака теплового эффекта реакции (3.6). Если реакция образования летучего соединения *C* – переносчика перегоняемого вещества – эндотермична, т.е. протекает с поглощением тепла, то вещество будет перегоняться в более холодную зону, если же эта реакция идет с выделением тепла (экзотермическая реакция), то наоборот – в более горячую зону.

Перегонка металлов с помощью химических транспортных реакций может быть осуществлена реакциями трех видов:

- 1) реакцией образования летучих неустойчивых субсоединений с последующим их диспропорционированием;
- 2) реакциями синтеза и термической диссоциации летучих (йодидных) соединений;
- 3) обменной обратимой эндотермической реакцией с образованием устойчивых парообразных соединений.

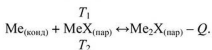
Эти реакции применяются для очистки от примесей ряда металлов, обладающих в элементарном виде низкой упругостью паров. В качестве летучих соединений–переносчиков металлов обычно применяются галогениды.

Очистка металлов через их субсоединения

Этот метод очистки реализуется по первому виду ХТР – дистилляцией металлов через их субсоединения (*субсоединения* – легколетучие ненасыщенные соединения металлов пониженной валентности). Соединения пониженной валентности образуются в том случае,

когда в химической реакции участвуют не все валентные электроны атома, а только те из них, которые наиболее слабо связаны с ядром, т.е. характеризуются наименьшей величиной потенциала ионизации. Образование соединений низшей валентности присуще всем элементам, однако вероятность такого образования неодинакова. Она оценивается величиной потенциала ионизации первого порядка, т.е. той минимальной энергией, которая необходима для отрыва первых валентных электронов от атомов этого элемента.

Образование субсоединений происходит при высоких температурах (преимущественно в инертной атмосфере или в вакууме) в результате взаимодействия металла с каким-либо химическим соединением этого металла, например с галогенидом X:



Эта реакция обратима и при высокой температуре T_1 протекает в сторону образования летучего субсоединения Me_2X , а при охлаждении до температуры T_2 субсоединение распадается (диспропорционирует) на металл Me и его соединение высшей валентности MeX (рис. 3.8).

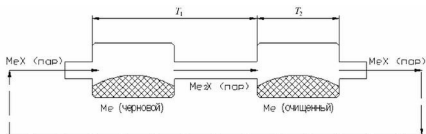
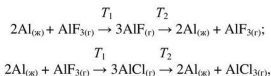


Рис. 3.8. Схема перегонки металла через его субсоединение (перенос в холодную зону: $T_1 > T_2$)

Таким образом, здесь осуществляется перенос вещества из горячей зоны в холодную ($T_1 > T_2$). Это определяется тем, что реакция образования летучего продукта (субсоединения Me_2X) – переносчика металла – сопровождается отрицательным тепловым эффектом. Повышение температуры и снижение давления ускоряет реакцию образования субсоединения и, следовательно, всего процесса рафинирования металла.

Так как очистка металлов через субсоединения наиболее полно разработана применительно к алюминию, то этот процесс рассмотрим на примере получения алюминия особой чистоты через его субфторид или субхлорид:



где $T_1 > T_2$. Этот процесс основан на взаимодействии жидкого алюминия, содержащего примеси, с фторидом (хлоридом) алюминия при высокой температуре ($T_1 = 1000 \dots 1200 \text{ }^\circ\text{C}$) с образованием летучего субфторида (субхлорида) и последующем их распаде (диспропорционировании) при понижении температуры до $T_2 = 700 \dots 800 \text{ }^\circ\text{C}$ на чистый алюминий и фторид (хлорид) нормальной (высшей) валентности.

Для алюминия и элементов – примесей в нем потенциал ионизации имеет следующие значения:

Элемент....Mg	Al	Si	Ti	Mn	Fe	Cu
U , эВ.....7,64	5,98	8,15	6,82	7,43	7,87	7,72

Из этих данных следует, что:

– потенциал ионизации атома алюминия характеризуется наименьшей величиной, поэтому алюминий можно рафинировать от примесей указанных выше элементов методом переноса через его субсоединение, так как вероятность испарения примесей и их переход в «чистую» зону в виде соответствующих субсоединений мала;

– наименее вероятен переход в очищенный алюминий примесей кремния и железа и более вероятен – примесей марганца и титана, что подтверждается экспериментально.

Основной частью аппарата для дистилляции алюминия через субфторид является графитовая колонка, собранная из 11–12 тарелок. Каждая тарелка имеет прорезь в виде сегмента для прохождения паров AlF_3 и AlF над поверхностью расплавленного алюминия, который находится на тарелках и удерживается бортиком от стекания в отверстия.

Очищаемый металл обычно помещают на пяти-шести средних тарелках. Три верхние тарелки – пустые и образуют конденсатор, где происходит распад паров субфторида на AlF_3 и алюминий.

Нижняя тарелка соединяется графитовой муфтой с графитовым стаканом-испарителем для фторида алюминия. Графитовая колонка

вместе с испарителем помещена в вертикальную трубчатую печь с графитовым нагревателем.

Печь с колонкой находится в вакуумной реторте с охлаждаемыми водой стенками, в которых имеются отверстия для ввода двух термопар (для измерения температуры нагрева стакана-испарителя и реакционной части колонки) и подвода тока к печи, а также патрубков для присоединения реторты к вакуумному насосу.

Описанный аппарат работает в вакууме при остаточном давлении примерно 1,33 Па. Температура реакционной зоны поддерживается равной 1050 °С, стакана-испарителя 1000 °С и конденсатора 700...800 °С. При работе в атмосфере инертного газа температура реакционной зоны составляет 1200 °С.

Процесс дистилляции при оптимальных температурах продолжается несколько часов. После этого аппарат охлаждают до 150...200 °С, затем снимают вакуум, впускают воздух в реторту (через специальный патрубок, снабженный фильтром), открывают крышку реторты, извлекают из печи колонку и разбирают ее. Дистиллированный алюминий находится в виде корольков среди кристаллов чистого AlF_3 в конденсаторе, а также в виде крупных слитков, заполняющих изложницы из чистого графита, расположенные в нижней части конденсатора. При применении AlCl_3 , который испаряется при более низкой температуре, дистиллированный алюминий полностью конденсируется в разных зонах с хлористым алюминием.

На чистоту дистиллированного алюминия оказывает влияние ряд факторов: чистота исходного алюминия, фторида алюминия, материала колонки аппарата и температурные условия конденсации (диспропорционирования субфторида).

Чем чище исходный (рафинируемый) алюминий, тем, естественно, чище будет и дистиллированный металл. Однако различные примеси в исходном алюминии неодинаково опасны, что следует из величин потенциалов ионизации первого порядка соответствующих элементов, приведенных выше.

При дистилляции алюминия через его субфторид такие примеси, как железо и кремний, могут содержаться в исходном алюминии в заметных количествах, так как они не попадут в рафинированный алюминий. Более опасны примеси меди, титана и марганца. Наиболее же опасны магний, цинк и кальций вследствие большой их летучести в вакууме. Поэтому содержание этих металлов в исходном алюминии должно быть возможно меньшим.

В техническом фториде алюминия содержится ряд примесей, от которых он должен быть предварительно освобожден однократной или двукратной сублимацией (возгонкой) в вакууме.

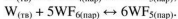
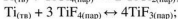
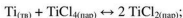
Температурные условия распада AlF_3 неоднозначны. С одной стороны, чем ниже температура в конденсаторе, тем процесс диспропорционирования идет активнее, однако получается более дисперсный и грязный алюминий. Более чистый и крупнокристаллический алюминий получается при повышенной температуре в конденсаторе, но при этом замедляется процесс распада AlF_3 .

При соблюдении оптимальных режимов методом ХТР через соединения получают алюминий чистотой 99,999... 99,9999 %.

Рассмотренные здесь закономерности дистилляции алюминия через субгалогениды, а также условия получения его с минимальным содержанием примесей полностью относятся и к очистке других металлов этим способом, например к очистке кремния дистилляцией его через субхлорид SiCl_2 путем взаимодействия кремния с высшим хлоридом SiCl_4



и другим аналогичным процессам:



Йодидное рафинирование

Этот метод рафинирования реализуется по второму виду ХТР с использованием реакций синтеза и термической диссоциации летучих соединений.

В 1925 г. Ван Аркель и Де Бур предложили так называемый йодидный процесс для глубокой очистки от примесей металлов IV и V групп, имеющих высокую температуру плавления. Сущность процесса йодидного рафинирования заключается в следующем (рис. 3.9). Летучий йодид металла нагревается и испаряется в сосуде 7 из тугоплавкого стекла или кварца, в котором подвешена тонкая вольфрамовая нить 5, закрепленная в точках 4 и 6 между вольфрамовыми стержнями 1 и 2, впаянными в сосуд. При пропускании электрического тока вольфрамовая нить нагревается до высокой температуры и раскаляется. При этом на ней осаждается металл в высокочистом виде в результате диссоциации газообразного йодида.

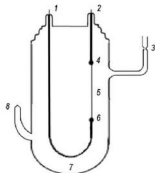
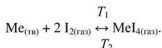


Рис. 3.9. Реакционный сосуд для йодидного рафинирования

Йодид металла получается непосредственно в самом сосуде 7. Для этого порошкообразный металл и йод вводят в сосуд через трубку 8, которую после этого запаивают. Вакуумирование сосуда производится через другую трубку 3, которая после этого также запаивается. Весь аппарат нагревается в печи до температуры, при которой металл и йод связываются в тетраиодид MeI_4 . Эта температура ниже той, до которой нагрета вольфрамовая нить и при которой происходит термическая диссоциация йодида.

Реакция перегонки металла через его йодид может быть представлена уравнением



Эта реакция обратима и при температуре T_1 протекает в сторону образования йодида, а при более высокой температуре T_2 йодид диссоциирует на металл и элементарный йод (рис. 3.10).

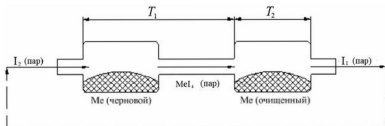


Рис. 3.10. Схема перегонки металла путем синтеза и термического разложения его йодида (перенос в горячую зону: $T_1 < T_2$)

В данном случае металл перегоняется из более холодной зоны в более горячую ($T_1 < T_2$). Это определяется тем, что реакция образования летучего продукта (MeI_4) – переносчика металла сопровождается положительным тепловым эффектом.

Таким образом, йодидный процесс основывается на получении в реакторе паров йодида при температуре T_1 и последующей диссоциации его при более высокой температуре T_2 и том же давлении. Иногда йодид не получают в реакторе, а используют предварительно полученный и очищенный йодид, который непосредственно вводят в реакционный сосуд. При получении йодида металла в самом реакторе имеем дело с замкнутым, а при введении его извне – с разомкнутым йодидным процессом.

Рафинирующий эффект в йодидном процессе определяется тем, что примеси, находящиеся в черновом металле, при взаимодействии его с газообразным йодом не образуют летучих йодидов и остаются в непрореагировавшем остатке.

При низких температурах исходного (чернового) металла, когда процесс осуществляется через летучие тетрайодиды, такие соединения, как нитриды, карбонитриды, силициды, оксиды и карбиды, в реакциях йодирования не участвуют. Это является предпосылкой для глубокой очистки исходного металла от кислорода, азота, углерода и кремния. Происходит очистка также от тех металлических примесей, которые образуют йодиды, менее летучие, чем основной (очищаемый) металл.

В настоящее время термической диссоциацией йодидов получают в особо чистом виде такие редкие металлы, как Ti, Zr, Hf, Nb, Ta и др. Этот процесс, однако, неприменим к тем металлам, температура плавления которых ниже температуры диссоциации их высших йодидов, что не позволяет удерживать такие металлы на нити (например, алюминий).

Термодинамика процесса. Наиболее важным термодинамическим фактором протекания йодидного процесса является малая величина энергии образования йодидов. Энергия, требующаяся для диссоциации йодидов, меньше, чем для других галогенидов, и поэтому йодиды термически разлагаются легче. Для реакции



в выражении константы равновесия $K_p = \frac{[\text{I}]^4}{[\text{MeI}_4]}$ величина давления

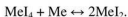
атомарного йода входит в четвертой степени, в связи с чем равнове-

ное давление паров йода над металлом должно быть значительным. Уменьшение количества атомов йода в молекуле йодида приведет к снижению давления паров йода и, следовательно, к уменьшению величины константы равновесия. Отсюда следует, что процесс будет менее эффективен для три-, ди- и монойодидов.

При любой заданной температуре существует нижний предел давления MeI_4 (P_n), ниже которого осаждение металла за счет термической диссоциации MeI_4 не может происходить. Таким нижним пределом давления является точка, где скорость осаждения металла на нити равна скорости его испарения, т.е. определяется собственной упругостью пара осаждаемого металла.

С другой стороны, существует верхний предел давления MeI_4 (P_v), при котором термическая диссоциация йодида будет равна нулю, и в этой точке осаждение металла на нити также не происходит. Снижение давления пара MeI_4 ниже этой величины приводит к осаждению металла, а повышение давления – к его разъеданию.

Указанные явления можно объяснить тем, что повышение давления паров MeI_4 (при данной температуре) обуславливает, соответственно, и повышение концентрации MeI_4 , находящегося в соприкосновении с металлом, отложенным на нити. По мере же повышения концентрации MeI_4 (т.е. повышения давления его паров) усиливается обратное взаимодействие металла с MeI_4 с образованием низших йодидов:



Если построить график зависимости степени диссоциации (e) йодида от давления его паров, то кривая выхода металла начинается от нуля при давлении, соответствующем началу осаждения (P_n), поднимается до максимума, затем падает вновь до нуля при давлении P_v , и, наконец, переходит в область «разъедания» или «отрицательного отложения» (рис. 3.11).

Кинетика процесса. С кинетической точки зрения процесс йодидного рафинирования можно рассматривать как состоящий из следующих стадий:

- 1) синтез йодида в результате взаимодействия паров йода с металлом;
- 2) перенос йодида к горячей нити;
- 3) термическое разложение йодида на горячей нити;
- 4) перенос освобождающегося йода от нити обратно к исходному металлу.

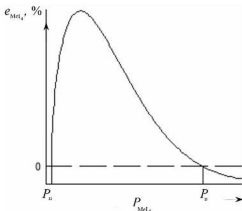


Рис. 3.11. Кривая равновесной диссоциации MeI_4 в зависимости от давления

Стадией, определяющей кинетику йодидного процесса в целом (т.е. стадией, характеризующейся наименьшей скоростью), является транспорт газовых составляющих (стадии 2 и 4). Поэтому йодидный процесс в принципе можно ускорить путем принудительной циркуляции газа в реакционном аппарате.

На кинетику разложения летучего йодида, т.е. на скорость осаждения металла на раскаленной нити, влияют следующие факторы: количество вводимого йода; температура исходного металла; температура нити и образование низших йодидов.

Кривая зависимости скорости осаждения металла от количества введенного йода имеет ярко выраженный максимум. Это связано, вероятно, с оптимальной концентрацией MeI_4 около поверхности раскаленной нити. Пары избыточного йода как бы разбавляют MeI_4 в газовой фазе, что может уменьшить скорость разложения последнего.

Кривая зависимости скорости осаждения металла от температуры исходного материала имеет «размытый» максимум. В нем температура является оптимальной для образования йодида, но ее влияние на скорость осаждения металла не столь велико, как влияние количества вводимого йода.

На примере осаждения кремния показано, что скорость осаждения металла непрерывно растет с повышением температуры нити до максимальной, достигнутой в опыте. Это обусловливается тем, что разложение MeI_4 происходит с поглощением тепла.

Образование низших йодидов, снижающих скорость осаждения металлов на нити, определяется температурным режимом проведения процесса, который для каждого металла подбирается индивидуально. В общем случае низшие йодиды, если они образуются, имеют очень низкую упругость пара и поэтому не принимают участия в переносе металла.

Наиболее широкое применение процесс йодидного рафинирования нашел для циркония



и титана

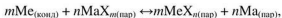


Этот процесс проводят при температуре в зоне образования тетраиодида циркония (титана) $T_1 = 300 \dots 600 \text{ }^\circ\text{C}$ и в зоне его разложения – $T_2 > 1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Цирконий (титан) наращивается на вольфрамовых нитях в виде крупнокристаллических прутков.

В результате йодидного рафинирования происходит глубокая очистка циркония и титана от многих примесей и, что самое важное, от кислорода.

Перегонка металлов с помощью обменной обратимой эндотермической реакции

Металлы и элементы, давление паров которых крайне мало для испарения при практически достижимых температурах, могут быть дистиллированы с помощью обратимой обменной реакции типа



где Me – нелетучий металл, имеющий валентность n ;

Ma – летучий металл, имеющий валентность m ;

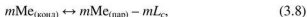
X – галоген.

Из двух факторов, влияющих на давление паров вещества, – теплоты испарения и разности энтропий конденсированной и газообразной фаз – высокая теплота испарения обуславливает низкую упругость пара нелетучих металлов.

Перегонка металлов этой так называемой косвенной дистилляцией – с помощью образования паров их галогенидов – позволяет, по

существо, снизить количество тепла, необходимое для перевода металла из твердого состояния в парообразное. Поэтому принцип такого метода состоит в сочетании экзотермического процесса с сильно эндотермическим процессом прямого испарения.

Схематически эти реакции могут быть выражены уравнениями:



где ΔQ_c – изменение теплосодержания экзотермической реакции (3.7);

L_c – теплота испарения металла Me по реакции (3.8).

Совместное протекание этих реакций приводит к переходу металла Me в парообразное состояние в виде галогенида MeX_n :



Такой процесс, следовательно, менее эндотермичен, чем непосредственное испарение и протекает поэтому при более низкой температуре.

Этот процесс обратим, благодаря чему при охлаждении продукты реакции снова образуют сконденсированный нелетучий металл и пары галогенида летучего металла. Для достижения обратимости реакции обязательным условием является то, чтобы ни металлы, ни их галогениды не образовывали друг с другом устойчивых соединений в условиях протекания реакции (3.9).

Дистилляция металлов через их устойчивые галогениды осуществляется на практике пропуском пара галогенида летучего металла над нелетучим металлом. Полученную газовую смесь охлаждают, в результате чего протекает обратный процесс и нелетучий металл конденсируется полностью или частично свободным от галогенида в зависимости от природы реагирующих веществ и условий процесса (рис. 3.12).

Если температура конденсации галогенида летучего металла не сильно отличается от температуры его испарения, то при этой температуре реакция в обратном направлении идет с образованием смеси твердого галогенида и твердого (или жидкого) нелетучего металла. Однако если процесс конденсации нелетучего металла происходит выше температуры конденсации галогенида, то металл получается свободным от включений этого галогенида и не требует какой-либо очистки от него. Из этого следует, что предпочтительнее галогенид с высокой упругостью пара.

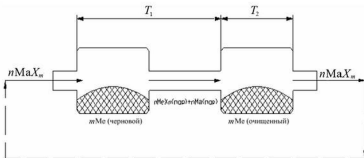


Рис. 3.12. Схема перегонки металла с помощью обратимой эндотермической реакции (перенос в холодную зону: $T_1 > T_2$)

Поскольку реакция косвенной дистилляции эндотермическая, повышение температуры способствует большей полноте ее протекания. Понижение давления также повышает скорость реакции.

Если имеется сплав, то разделение его на компоненты (или очистка основного металла от примеси) посредством косвенной дистилляции определяется равновесиями каждого из входящих в него металлов с парами галогенида летучего металла. Если для простоты примем, что сплав состоит лишь из двух металлов – основного металла (Me) и примеси (Mi) одинаковой валентности, то реакция паров галогенида с металлом Me протекает по уравнению (3.9), а с примесным металлом Mi – по уравнению



где L_{ci} и ΔQ_{ci} – соответственно теплота испарения металла и изменение теплосодержания экзотермической реакции галогенида с металлом Mi.

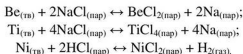
Полнота разделения и очистки металлов при косвенной дистилляции будет зависеть от сродства каждого металла (Me и Mi) к галогену (т.е. убыли свободной энергии при образовании галогенидов MeX и MiX) и от концентрации каждого металла в сплаве, если они образуют идеальный раствор. Если же между Me и Mi возникает взаимодействие, концентрации необходимо заменить активностями каждого металла в сплаве, соответственно a_c и a_i .

При большом сродстве металла Me к галогену, т.е. большой убыли свободной энергии его образования и большой величине его активности в сплаве, Me будет преимущественно дистиллироваться, а Mi накапливаться в остатке.

Экспериментальные исследования показывают, что скорость реакции, протекающей на поверхности металла между парами галогенида (MaX) и конденсированным металлом (Me), достаточно высока. Естественно, что равновесие будет достигнуто тем скорее, чем больше удельная поверхность металла.

Вместе с тем скорость диффузии металла Me может определить скорость процесса и чистоту конденсата. Если из-за медленной диффузии активность металла на поверхности материала слишком понижается, то может начаться дистилляция другого компонента (Mi), который будет загрязнять металл (Me). Очевидно, скорость перемещения металла Me на поверхности может быть увеличена при повышении температуры перемешиванием сплава (если он находится в жидком состоянии) и увеличением степени измельчения сплава (если он при температуре реакции остается твердым).

В качестве примеров осуществления перегонки с помощью обратимой эндотермической реакции могут быть приведены реакции бериллия и титана с хлористым натрием, а также никеля с хлористым водородом:



В условиях вакуума эти реакции протекают достаточно активно при температуре испарения и конденсации хлоридов $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ и температуре реакции $1000\ldots 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

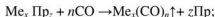
Необходимо отметить, что при температуре реакции $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ количество перегнанного титана в 500 раз превышает то его количество, которое получилось бы при простом испарении титана как такового в этих же температурных условиях.

3.1.11. Карбонилирование

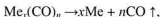
Карбонильная технология – процесс получения чистого порошкообразного металла, основанный на способности ряда металлов образовывать с монооксидом углерода соединения типа $Me_x(CO)_n$ – *карбонилы*, отличающиеся повышенной летучестью и склонностью к разложению при соответствующих температурах и давлениях. Ее используют для получения чистых цветных металлов VI – VIII групп периодической системы: Ni, Mo, W, Re, Co, Pt.

Карбонильный процесс состоит из двух стадий:

1) синтез карбонила при температуре T_1 и определенном давлении CO:



2) его термическое разложение при температуре $T_2 < T_1$ по реакции



где $\text{Me}_x(\text{CO})_n$ – соединение металла с кислородом, серой или черновой металл, содержащий металлические примеси.

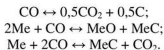
На первой стадии наблюдается рафинирующий эффект, так как примеси, содержащиеся в исходном материале, не образуют карбонилы и не возгоняются.

Наиболее действенными параметрами на стадии синтеза являются давление реакционного газа, температура, скорость газового потока, продолжительность процесса. С повышением давления монооксида углерода возрастает устойчивость карбониллов, однако требуется более прочное и дорогое оборудование. Требуемое для синтеза давление CO тем ниже, чем больше реакционная активность исходного металла. С увеличением температуры возрастает скорость процесса и выход карбонила, однако свыше определенной температуры выход может уменьшаться из-за термического разложения $\text{Me}_x(\text{CO})_n$.

При увеличении скорости газового потока необходимо снизить давление монооксида углерода или увеличить производительность аппарата. В зависимости от продолжительности процесса пропорционально изменяется выход карбонила, а также производительность аппарата.

Полученная парогазовая смесь, кроме карбонила, содержит ряд примесей (воду, масло, хлор, серосодержащие соединения); для ее очистки проводят конденсацию карбонила, понижая температуру и внешнее давление до 2...7 МПа.

Жидкий карбонил металла нагревают и подвергают разложению с образованием металлической фазы в газовом объеме (получение порошков) или на заданной поверхности (получение покрытий). При разложении карбониллов возможны нежелательные побочные реакции (образование карбидов, оксидов, углерода), ухудшающие качество металла и увеличивающие расход реакционного газа:



Вероятность протекания этих реакций снижается с увеличением температуры.

Наибольшее влияние на показатели разложения карбонила оказывает температура: с ее повышением возрастают скорость процесса, количество зародышей новой фазы и дисперсность порошка, которая также возрастает при разбавлении паров карбонила инертным газом и увеличении объемной скорости газа. Для повышения производительности этой стадии вводят центры кристаллизации или воздействуют ультразвуком, излучением, магнитным полем.

Карбонилы металлов, особенно летучие, токсичны. Получаемые порошки металлов также токсичны, поэтому при промышленной организации карбонильного процесса обязательны развитая система вентиляции, наличие индикаторов на содержание монооксида углерода в воздухе, автоматический контроль управления процессом.

Наибольшее промышленное применение карбонильный процесс получил в металлургии никеля. В качестве сырья для получения высокочистого никелевого порошка используют восстановленный оксид никеля (NiO), анодный скрап, металлизированный файнштейн, лом никелевых сплавов, отходы ферроникеля с высоким содержанием никеля.

Исходный материал крупностью не более 10...35 мм обрабатывают при 740...760 °C под давлением монооксида углерода 21...25 МПа в течение 2...4 сут. При этом 95...98 % никеля селективно возгоняется в виде Ni(CO)_4 . Операцию проводят в цельнокованных колоннах, изготовленных из малоуглеродистой легированной стали и футерованных нержавеющей сталью; колонны тщательно теплоизолированы и работают в противоточном режиме.

Газ очищают в сетчатых фильтрах, охлаждают последовательно в теплообменнике до 690 °C и в холодильнике до 550...560 °C. При этой температуре карбонил никеля конденсируется и собирается в отстойниках, где давление постепенно снижается с 25 МПа до 2...2,5 МПа.

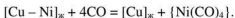
Жидкий карбонил подогревают до 600...610 °C, и пары направляют в декомпозиер, где формируется порошок или дробь (2...6 мм) высокочистого металлического никеля. Состав конечного продукта, %: 99,95 Ni, 0,0005 Co, 0,001 Cu, 0,01 Fe, 0,005 S, до 0,5 C. Возгоняемый монооксид углерода возвращается на стадию синтеза карбонила.

Остаток от карбонилирования, обогащенный цветными, благородными металлами и платиноидами (состав его, %: 11...12 Ni, 4...5 Co,

60...65 Cu, 6 Fe, 12...15 S), перерабатывают с целью доизвлечения цветных металлов и получения концентрата благородных металлов.

Карбонильный процесс отличается невысокой энергоемкостью, практически безреагентен за счет количественной регенерации монооксида углерода, характеризуется высоким уровнем автоматизации и применяется для получения разнообразных порошков, перерабатываемых методами порошковой металлургии. Однако этот способ применим для получения ограниченного числа металлов. Кроме того, он отличается использованием сложного оборудования, требует специальных мер по обеспечению экологической, взрыво- и пожаробезопасности.

Карбонильный процесс может быть применен и для очистки цветных металлов от примесей тех металлов, которые способны образовывать летучие карбонилы. Например, так рафинируют медь от никеля, используя реакцию карбонилирования никеля:



3.1.12. Гидрометаллургическое (химическое) рафинирование

Все описанные ранее физико-химические методы рафинирования осуществляются как пирометаллургические, т.е. при высоких температурах. Гидрометаллургическое рафинирование проводится при низких температурах в водных растворах и осуществляется как химическое растворение примесей. Оно применимо только для тех металлов, температура плавления которых ниже или несколько выше комнатной (например, ртуть и галлий). Этот метод рафинирования основан на избирательном растворении металлических примесей при обработке основного металла, находящегося в жидком состоянии, растворами кислот или щелочей.

Так, кислотную промывку галлия (температура плавления 29,8 °C) осуществляют при температуре растворов 50...70 °C и постоянном перемешивании. Для промывки используют поочередно азотную и соляную кислоты, разбавленные в соотношении 1 : (2...3) по объему, что несколько уменьшает их окисляющее действие. Операцию промывки повторяют 3–5 раз, а для удаления кислоты металл каждый раз в промежутках между кислотными обработками промывают горячей водой. Примеси, менее благородные (более электроотрица-

тельные), чем галлий (Fe, Zn, Al, Mg, Ca), растворяются в соляной кислоте, а более благородные (Pb, Cu, Hg, Sn) – в азотной. В отработанных кислых растворах содержатся соединения металлов – примесей и галлия, потери которого при промывке составляют 2...3 %.

При рафинировании индия (температура плавления 156,4 °C) эффективно используют такие химические методы, как плавку под слоем глицерина с различными добавками, что позволяет снизить содержание примесей Tl, Cd, Zn, Fe до $1 \cdot 10^{-4}$... $6 \cdot 10^{-4}$ %, а также Al, Pb, Sn, и плавку под слоем щелочи (очистка от Al, Zn, Pb, Sn).

Примером химического рафинирования может служить также аффинаж благородных металлов. Так, рафинирование золота проводят в кипящей серной или азотной кислоте. Примеси меди, серебра и других металлов растворяются, а очищенное золото остается в нерастворенном в осадке.

Контрольные вопросы

1. Понятие ликвации и ее роль в металлургических процессах.
2. Сущность метода ликвационного рафинирования.
3. Условия проведения (технология) процесса грубого обезмеживания чернового свинца.
4. Сущность метода сульфидирующего рафинирования и реакция в общем виде.
5. Напишите последовательный ряд реакций тонкого обезмеживания свинца и прокомментируйте их.
6. Приведите пример рафинирования металла от серы.
7. Сущность интерметаллидного рафинирования на примере очистки чернового свинца от благородных металлов.
8. Каким способом можно очистить черновой свинец от висмута?
9. Физико-химические условия осуществления окислительного рафинирования.
10. Сущность, стадии и химические реакции окислительного (огневого) рафинирования меди от железа.
11. Напишите формулу для определения остаточной концентрации железа в меди. Какие условия необходимо создать для минимизации содержания железа исходя из анализа формулы?
12. Технология огневого рафинирования черновой меди.
13. Понятие раскисления. Требования к раскислителю.
14. Опишите процесс и приведите реакцию раскисления меди углеродом.

15. Приведите пример (реакцию) применения металлов для раскисления меди.
16. Физико-химическая сущность щелочного рафинирования (на примере очистки черного свинца от мышьяка, сурьмы и олова).
17. Сущность способа хлорного рафинирования свинца от цинка.
18. Последовательные реакции хлорного рафинирования алюминия от магния.
19. Реакция флюсового рафинирования вторичного алюминия от магния.
20. Понятие дистилляции.
21. Сущность метода дистилляционного рафинирования и примеры его применения.
22. Диаграмма фазового равновесия в координатах $P - T$ для однокомпонентной системы.
23. Диаграммы в координатах $P - N$ и $T - N$ для двухкомпонентной системы.
24. Роль вакуума при дистилляции.
25. Сущность вакуумного дистилляционного рафинирования (на примере обесцинкования свинца).
26. Опишите процесс вакуумной сепарации реакционной массы, образующейся при магнетермическом восстановлении тетрахлорида титана.
27. Понятие ректификации.
28. Что такое флегма и флегмовое число?
29. Изобразите на диаграмме состояния системы $TiCl_4 - SiCl_4$ последовательное изменение состава пара и жидкости при ректификации.
30. Состав ректификационной установки и устройство колонны.
31. Понятие о химических транспортных реакциях.
32. Изобразите одной реакцией в общем виде принцип перегонки вещества методом ХТР.
33. Чем отличается метод ХТР от обычной дистилляции?
34. Что такое субсоединение и чем определяется вероятность его образования?
35. Сущность метода очистки металлов через их субсоединения на примере алюминия (реакции).
36. Сущность йодидного метода очистки металлов на примере циркония (реакции).
37. Сущность и реакция карбонильного рафинирования меди от никеля.

3.2. Электролитическое рафинирование

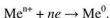
Сущность электролитического рафинирования заключается в анодном растворении чернового металла и осаждении на катоде чистого металла. Оно основывается на различном поведении ионов основного и примесных металлов при прохождении постоянного тока через электролит. Электролитическое рафинирование может осуществляться в водных растворах и расплавленных солях с применением как твердых, так и жидких электродов. При электролитическом рафинировании применяют растворимые аноды – черновой металл или отходы. В настоящее время методом электролитического рафинирования получают большое число чистых металлов – медь, никель, цинк, олово, алюминий, магний, редкие и благородные металлы.

Теория электролитического рафинирования основывается на явлениях совместного разряда ионов металлов. Для общего суждения о порядке разряда катионов на катоде или переходе металлов на аноде в ионное состояние служит *электрохимический ряд напряжений*, в котором металлы расположены в соответствии с величинами их электродных потенциалов, определенных в равновесных условиях, а потенциал водорода принят за ноль. Согласно ряду напряжений, чем более положителен металл, тем вероятнее его разряд на катоде и менее вероятно анодное растворение. Однако при разряде катионов или анодном растворении происходит не элементарный акт, а электродный процесс – сложное электрохимическое явление.

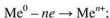
Электродный процесс может быть разделен на следующие стадии:

1) подход иона из объема электролита к поверхности электрода на такое расстояние, при котором может произойти электрохимическая реакция восстановления или окисления иона. Эта стадия осуществляется за счет диффузии, возникающей вследствие разности концентраций растворенного вещества в объеме электролита и у поверхности электрода, где вещество расходуется при протекании электрохимической реакции;

2) электрохимическая реакция, в результате которой ионы изменяют свой заряд. На катоде происходит разряд ионов металла, т.е. его восстановление:



Анодный металл переходит в электролит в виде ионов по реакции окисления



3) образование на электродах нового вещества – конечного продукта электролиза (металла, газа, иона).

Скорость наиболее медленной из этих трех стадий определяет скорость электродного процесса в целом. В зависимости от того, какая из стадий является наиболее медленной, различают *электрохимическую*, когда скорость электрохимической реакции меньше, чем скорость диффузии, и *диффузионную* кинетику электродного процесса (при медленной диффузии).

Скорость электрохимических реакций подчиняется экспоненциальному (степенному) закону. Скорость диффузии зависит от температуры, природы растворенного вещества и растворителя, а также интенсивности движения раствора, омывающего электроды. Поэтому, изменяя скорость перемешивания раствора (скорость диффузии), можно один и тот же электродный процесс перевести из области диффузионной кинетики в область электрохимической и наоборот.

При получении металлов высокой чистоты методом электролитического рафинирования наиболее важным является анодный процесс. Скорость электрохимической реакции анодного растворения D_a^3 имеет следующее выражение:

$$D_a^3 = K_2 a_a \exp\left(\frac{\beta n_a F \varphi}{RT}\right),$$

где K_2 – константа скорости электрохимической реакции;

a_a – активность анионов (концентрация);

β – кинетический коэффициент (со значением от 0 до 1);

n_a – валентность аниона;

F – число Фарадея;

φ – электродный потенциал.

Скорость диффузионного процесса D_a^1 имеет выражение

$$D_a^1 = K_d(a_s - a),$$

где K_d – константа скорости конвективной диффузии;

a_s – активность ионов у анодной поверхности;

a – активность ионов в электролите.

Так как $a_s > a$, то диффузия ионов Me^{n+} происходит от поверхности анода в объем электролита.

При анодном растворении сплава, каким можно рассматривать черновой металл, в первую очередь растворяется наиболее электро-

отрицательный металл, потом менее отрицательные. Однако этот порядок может изменяться в зависимости от содержания (активности) каждого компонента в сплаве, а также от того, представляет ли собой сплав эвтектику, твердый раствор или интерметаллид.

При образовании примесью твердого раствора или интерметаллида электродный потенциал примеси становится более электроположительным и анодное растворение примеси будет менее вероятным. В исходном сплаве, подвергаемом электролитическому рафинированию, основной металл должен быть более электроотрицательным, чем примеси. В этом случае примеси не растворяются, т.е. не переходят в электролит, и накапливаются в *анодном шламе*. Если же в основном металле присутствуют примеси более электроотрицательные, то они будут растворяться на аноде в первую очередь и переходить в электролит в виде катионов. Однако разряжаться на катоде ионы таких примесей при наличии в электролите ионов основного металла не будут вследствие их более отрицательного электродного потенциала, чем потенциал основного металла.

В *водных электролитах* с твердыми электродами рафинируют металлы, имеющие более положительные потенциалы, чем водород (медь, ртуть, серебро, золото и др.). В качестве растворимых анодов применяют литые пластины из технически чистого металла (например, анодную медь).

Отсутствие в *солевых расплавах* ионов водорода позволяет подвергать электролитическому рафинированию металлы, более электроотрицательные по сравнению с водородом (например, алюминий и магний). Эти металлы рафинируют при температурах выше их температуры плавления, поэтому катод и анод находятся в жидком состоянии.

Так называемый *трехслойный способ рафинирования* алюминия представляет собой разновидность электролитического рафинирования в расплавленных средах. Анодом служит исходный алюминий, полученный электролизом криолито-глиноземного расплава, который сплавляют с 30...35 % меди. В результате плотность анодного сплава увеличивается до $3,5 \text{ г/см}^3$ и он не всплывает со дна ванны. Катодом является очищенный алюминий, жидкий слой которого накапливается на поверхности ванны. Между этими слоями жидких металлов располагается слой расплавленного электролита, плотность которого должна быть меньше, чем плотность анодного сплава, но больше, чем плотность чистого алюминия. Таким электролитом служит смесь хлористых (BaCl_2) и фтористых (NaF , AlF_3) солей, плотность которой при температуре процесса 800°C равна $2,7 \text{ г/см}^3$ (плотность чистого

алюминия в этих условиях равна $2,35 \text{ г/см}^3$). Электролит подвергают предварительной электрохимической очистке.

Перенос тока через электролит (плотность тока $0,4 \dots 0,5 \text{ А/см}^2$) сводится к образованию у анода ионов алюминия, которые направляются к катоду и выделяются на нем в виде металлического алюминия. Ток к электродам подводится через угольную подину (к аноду) и графитовые катоды. На электродах протекают процессы, соответствующие положению металлов в электрохимическом ряду напряжений. Элементы, более электроотрицательные, чем алюминий (Mg, Na, Ca), переходят из анода в электролит, но не выделяются на катоде до тех пор, пока сохраняется высокая концентрация ионов алюминия в электролите. Более электроположительные, чем алюминий, элементы (Zn, Fe, Cu) не могут перейти из анода в электролит, пока в анодном сплаве достаточно алюминия. Таким способом может быть получен алюминий чистотой до 99,995 % (марка А995). Аналогичным образом подвергают электролитическому рафинированию магний.

Электролитическое рафинирование в расплавленных солях используется также для получения на катоде в чистом виде при температурах ниже точки плавления таких редких тугоплавких металлов, как титан, цирконий, бериллий, ниобий, тантал, молибден, вольфрам. Эти металлы осаждаются на катоде в виде кристаллического дендритного осадка.

Контрольные вопросы

1. Электрохимическое рафинирование: три стадии электродного процесса, электрохимическая и диффузионная кинетика.
2. Электрохимическое рафинирование: поведение примесей в зависимости от величины и знака их электродного потенциала.
3. Примеры электрохимического рафинирования в водных растворах и расплавленных солях.

3.3. Кристаллофизическое рафинирование

В металлургии полупроводников (в первую очередь, германия и кремния) и для получения металлов особо высокой чистоты используют кристаллофизические методы, которые применяют на конечной стадии очистки для удаления очень малых количеств примесей. К этим методам (их еще называют методами перекристаллизации) относятся выращивание монокристаллов из расплава, метод нормальной направленной кристаллизации и зонная плавка.

В 1916 г. Чохральским был предложен способ очистки расплавов от примесей. Им были получены высокочистые нитевидные кристаллы олова, свинца, цинка и некоторых других металлов. Теперь этот процесс известен как способ *выращивания монокристаллов из расплава*. Способ состоит в том, что в расплав металла, находящийся при постоянной температуре несколько выше точки кристаллизации, вводят до соприкосновения с поверхностью расплава затравку в виде монокристалла того же состава, что и расплав, ориентированную определенным кристаллографическим способом (рис. 3.13). Затравку с очень небольшой скоростью с помощью специального механизма поднимают вверх, при этом затравка увлекает за собой столбик расплава. Перемещаясь в зону с более низкой температурой, столбик расплава

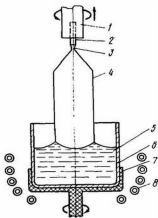


Рис. 3.13. Схема выращивания монокристалла из расплава:
1 – держатель затравки; 2 – монокристаллическая затравка;
3 – перетяжка; 4 – монокристалл заданного диаметра; 5 – расплав;
6 – тигель; 7 – подставка для тигля; 8 – нагреватели

охлаждается и кристаллизуется. Скорость вытягивания монокристалла поддерживается такой, чтобы обеспечить постоянное положение фронта кристаллизации. Для выравнивания температурного и концентрационного полей шток с затравкой и тигель с расплавом непрерывно вращают в разные стороны. Кристаллизация подчиняется закономерностям процесса с полным торможением диффузии в твердой фазе. При этом большинство примесей на фронте кристаллизации оттесняется в жидкую фазу и концентрируется в расплаве, который до конца не выбирается из тигля. Таким образом, кроме формирования монокристалла в этом

процессе происходит и рафинирование образующегося слитка. В монокристалле кремния, полученного по этой технологии, содержание примесей составляет менее одного атома на $10^6 \dots 10^7$ атомов кремния.

Другим способом получения особо чистых металлов является способ *нормальной направленной кристаллизации*, предложенной Бриджменом в 1926 г. (рис. 3.14). Тигель выдерживают для гомогенизации расплава при определенной температуре, затем его постепенно выводят из зоны высоких температур. При этом происходит кристаллизация металла, а примеси перераспределяются между жидкой и твердой фазами на фронте кристаллизации.

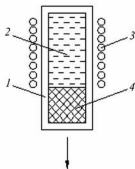


Рис. 3.14. Схема нормальной направленной кристаллизации:
1 – тигель; 2 – расплав; 3 – нагреватель; 4 – затвердевшая часть слитка

Третьим способом кристаллофизического рафинирования является зонная перекристаллизация, или *зонная плавка*, разработанная Пфанном в 1952 г. (рис. 3.15). По этому способу вдоль твердого длинного слитка медленно перемещается узкая зона расплавленного металла, создаваемая нагревателем. При движении зоны вправо в левой части слитка будет наблюдаться кристаллизация, а в правой части – плавление металла. Примеси, которые концентрируются в объеме жидкой фазы в расплавленной зоне, перемещаются вместе с ней от начала слитка к его концу. За несколько проходов зоны слиток металла на одном конце будет обеднен этими примесями, а на другом конце – обогащен. Степень разделения примеси зависит от отношения ширины расплавленной зоны к длине слитка, скорости и числа перемещений зоны и коэффициента распределения примеси. В средней части слитка будет получен металл очень высокой чистоты (например, германий с содержанием примесей менее одного атома на $10^8 \dots 10^9$ атомов германия).

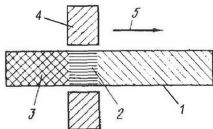


Рис. 3.15. Схема зонной плавки: 1 – еще не плавившийся металл; 2 – жидкий металл; 3 – затвердевший металл; 4 – нагреватель; 5 – направление движения нагревателя

Способы Чохральского и Бриджмена принципиально сходны, поскольку они имеют один фронт кристаллизации, отличаясь друг от друга лишь объемом и формой жидкой фазы. Зонная плавка отличается наличием двух фронтов: плавления и кристаллизации.

Все рассмотренные способы основаны на закономерностях кристаллизации расплавленного металла и различной растворимости примесей в жидкой и твердой фазах этого металла. Для характеристики возможной степени очистки металла от примесей при кристаллофизическом рафинировании служит *коэффициент распределения* K , равный отношению концентрации растворенной примеси в твердой фазе очищаемого металла к концентрации ее в жидкой фазе:

$$K = C_{\text{тв}}/C_{\text{ж}}.$$

Коэффициент распределения K , относящийся к равновесным условиям, называется *равновесным коэффициентом распределения* K_0 . Его величина определяется по диаграмме состояния системы «основное вещество – примесь» с применением правила рычага. Величина K_0 для разных примесей изменяется в широких пределах: от 10^{-4} до 10 и выше, т.е. может быть как больше, так и меньше единицы. Чем больше значение K_0 отличается от единицы, тем эффективнее очистка металла от примеси. Когда $K_0 < 1$, примесь оттесняется в жидкую фазу и, наоборот, в твердую, когда $K_0 > 1$. Так, для германия (температура плавления $958,5^\circ\text{C}$) коэффициенты распределения примесей сурьмы, индия, меди имеют очень малые значения (0,003; 0,001; 0,000015 соответственно), поэтому все эти примеси концентрируются в жидкой фазе.

Поскольку концентрация примеси в исходном материале достаточно мала, ее поведение подчиняется закономерностям для бесконечно разбавленных растворов, и линии ликвидуса и солидуса на

диаграмме состояния «основное вещество – примесь» можно считать прямыми. Значение коэффициента распределения при этом остается постоянным и не зависит от концентрации примеси.

На рис. 3.16 показаны два случая. Когда примесь понижает температуру плавления основного металла (рис. 3.16, а), значение K_0 меньше единицы, если примесь повышает температуру плавления основного металла (рис. 3.16, б), значение K_0 больше единицы. Как следует из рисунка, чем ближе расположены друг к другу линии ликвидуса и солидуса, т.е. чем меньше температурный интервал затвердевания, тем ближе значение коэффициента распределения к единице и, следовательно, менее эффективна очистка.

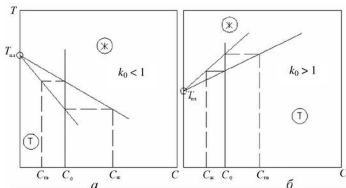


Рис. 3.16. Начальные участки диаграмм состояния системы «металл – примесь»

Величина K_0 относится к равновесным условиям, когда кристаллизация идет очень медленно и концентрация примеси успевает за счет диффузии выравниваться во всем объеме жидкой фазы. При более быстром охлаждении движущийся фронт кристаллизации отгоняет примесь быстрее, чем она диффундирует в расплав, поэтому впереди фронта кристаллизации создается тонкий слой, обогащенный примесью. Распределение примесей между жидкой и твердой фазами в этом случае характеризуется значением *эффективного коэффициента распределения* $K_{эфф}$, которое связано с величиной равновесного коэффициента распределения следующим отношением:

$$K_{эфф} = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0) \exp(-f \delta / D)},$$

где f – скорость перемещения фронта кристаллизации, см/с;

δ – толщина диффузионного слоя, см;

D – коэффициент диффузии примеси в расплаве, см²/с.

Отношение $f \delta / D$ называется *приведенной скоростью роста*. При больших величинах приведенной скорости роста экспонента в знаменателе обращается в нуль, а величина эффективного коэффициента распределения примеси стремится к единице ($K_{эф} \rightarrow 1$). При весьма малых значениях приведенной скорости роста значение эффективного коэффициента распределения стремится к равновесному ($K_{эф} \rightarrow K_0$).

Толщина диффузионного слоя зависит от скорости кристаллизации, уменьшаясь при ее возрастании. Так, при скорости кристаллизации 1 мм/мин и коэффициенте диффузии примеси в расплаве $10^{-4} \dots 10^{-6}$ см²/с толщина диффузионного слоя составляет около 0,07 см. Искусственное перемешивание расплава способствует уменьшению толщины диффузионного слоя и приведенной скорости роста, сближая значения K_0 и $K_{эф}$.

В зависимости от величины K_0 примесь в процессе перекристаллизации либо скапливается в начале слитка (когда $K_0 > 1$), либо концентрируется в конце слитка (когда $K_0 < 1$). Считая, что в жидкости примесь благодаря диффузии распределена равномерно, а в твердом теле скорость диффузии ничтожно мала, а также принимая во внимание, что сечение слитка постоянно по длине и условия кристаллизации не меняются во времени, можно получить уравнение, описывающее изменение концентрации примеси по длине слитка:

$$C_{тв} = K_0 C_0 (1 - g_{тв})^{K_0 - 1},$$

где $C_{тв}$ и C_0 – соответственно концентрация примеси в твердой фазе и исходная в расплаве до начала кристаллизации;

$g_{тв}$ – доля закристаллизовавшегося расплава.

Используя это уравнение и приняв исходную концентрацию примеси за единицу, можно рассчитать распределение примесей по длине слитка для различных значений K_0 при использовании метода Чохральского.

При зонной плавке наличие наряду с фронтом кристаллизации фронта плавления меняет характер распределения примеси по длине слитка. Это распределение описывается уравнением

$$C_{тв}/C_0 = 1 - (1 - K_{эф}) \exp(-xK_{эф}/l),$$

где x – расстояние от точки, в которой начинается затвердевание;

l – ширина расплавленной зоны.

Уравнение справедливо для всего слитка, за исключением последнего участка, равного ширине расплавленной зоны, где распределение примеси подчиняется закону нормальной кристаллизации. При увеличении числа проходов зоны агрегация примеси не возрастает бесконечно, а стремится к конечному (предельному) распределению.

Сравнивая распределение примеси по длине слитка при нормальной кристаллизации и зонной плавке, следует отметить, что зонная плавка менее эффективна. На практике очистка за одну операцию направленной кристаллизации эквивалентна трем-четырем проходам при зонной плавке.

Контрольные вопросы

1. Кристаллофизическое рафинирование: сущность и разновидности метода.
2. Сущность метода Чохральского.
3. Сущность метода зонной плавки.
4. Коэффициент распределения: аналитическое выражение и возможные численные значения.
5. Изобразите начальные участки диаграмм состояния системы «металл–примесь» для случаев $K_0 < 1$ и $K_0 > 1$.
6. Что такое $K_{эфф}$, чем он по существу отличается от K_0 , от каких факторов зависит?
7. Приведенная скорость роста равна $f\delta/D$. Расшифруйте обозначения f , δ , D .
8. В каких случаях $K_{эфф} \rightarrow 1$ и $K_{эфф} \rightarrow K_0$?

3.4. Рафинирующие переплавы

В общем случае переплав шихты преследует цель получения металла либо в товарном виде (чушки), либо в виде заготовок для последующей обработки давлением (слитки, слябы). Однако в некоторых случаях, особенно при использовании новых (как правило, вакуумных) технологий плавки, в процессе переплава шихты может наблюдаться рафинирующий эффект.

В первую очередь это касается вакуумных видов плавки, которые обеспечивают хорошую дегазацию металлов: например, алюминия и цинка – от водорода, свинца и кадмия – от углекислого газа. Остаточное давление в этом случае должно быть порядка 10 Па. Дегазация металлов в вакууме, очевидно, объясняется тем, что растворимость газов в металлах в зависимости от давления подчиняется закону квадратного корня и, следовательно, уменьшается со снижением давления.

Однако обычная вакуумная плавка (рис. 3.17) несущественно снижает концентрацию кислорода в таких, например, редких металлах, как титан, цирконий, гафний, ванадий. Расчеты показывают, что степень очистки от кислорода при вакуумном рафинировании составляет %: титана и циркония 2, ванадия 4, ниобия 28, тантала 42, вольфрама 4900, молибдена 7350. Таким образом, метод вакуумного рафинирования для вольфрама и молибдена должен давать хорошие результаты, а для ниобия и тантала – удовлетворительные. Действительно, как показано экспериментально, снижение концентрации кислорода в молибдене от 0,32 до 0,03 % протекает за 3...5 мин. Скорость и степень удаления кислорода из Nb, Ta, Mo, W в вакууме возрастает, если в них присутствует углерод (вследствие образования CO).

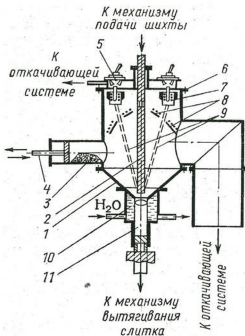


Рис. 3.17. Вакуумная электронно-лучевая многопучковая установка для переплавки металлов и сплавов с полунепрерывной отливкой слитков:
 1 – корпус печи; 2 – компактная шихта; 3 – сыпучая шихта; 4 – загрузчик сыпучей шихты; 5 – электронные пушки; 6 – фокусирующие катушки;
 7 – отклоняющие катушки; 8 – пластинчатые экраны-конденсаторы летучих примесей; 9 – линии сфокусированных пучков; 10 – кристаллизатор;
 11 – отливаемый слиток

Кроме газовых примесей (кислорода, азота, водорода) и углерода при вакуумной дуговой (остаточное давление $10^{-1} \dots 10^{-3}$ Па) и электронно-лучевой плавке ($10^{-2} \dots 10^{-5}$ Па) тугоплавких редких металлов снижается концентрация в них сравнительно хорошо летучих металлов – щелочных, щелочноземельных и др. (Mg, Zn, Pb, Cu, Sn, Ni, Fe). Чем больше разница в летучести рафинируемого металла и примесей, в нем содержащихся, тем эффективнее протекает очистка.

Необходимо отметить, что при вакуумном рафинировании часть основного металла неизбежно теряется за счет его летучести. Причем, чем выше температура плавления металла, тем, как правило, больше равновесное давление в точке плавления и больше скорость испарения этого металла. Поэтому потери тугоплавких редких металлов при вакуумном переплаве выше, чем железа и обычных цветных металлов.

Технология электронно-лучевой плавки с промежуточной емкостью для титана (рис. 3.18) имеет существенные преимущества перед традиционной технологией вакуумной дуговой плавки (рис. 3.19). Она обеспечивает гарантированное удаление включений высокой (более 5 г/см^3) и низкой (менее 4 г/см^3) плотности: за время выдержки жидкого металла в промежуточной емкости тяжелые включения опускаются на дно и накапливаются в гарнисаже, в то время как легкие включения всплывают на поверхность расплава, где разрушаются под действием электронного луча. Таким образом, наличие промежуточной емкости создает благоприятные условия для рафинирования титана от неметаллических включений и водорода и для усреднения химического состава получаемого слитка.

При плазменно-дуговой плавке (рис. 3.20) рафинирование объясняется освобождением металла от примесей за счет его местного перегрева плазменной дугой. Температура перегрева подбирается такой, чтобы она превышала температуру кипения примесей, но была ниже температуры кипения рафинируемого металла. Примеси либо испаряются в инертную атмосферу, либо окисляются. В последнем случае состав атмосферы над металлом должен обеспечивать их окисление.

Активная плазма используется, в частности, для рафинирования тантала. Так, из черного тантала с относительно большим содержанием кислорода удалось в водородно-аргоновой плазме получить металл с концентрацией кислорода и углерода менее чем по 0,01 %. Высокая эффективность раскисляющего действия водорода связана в данном случае с наличием в плазме атомарного водорода.

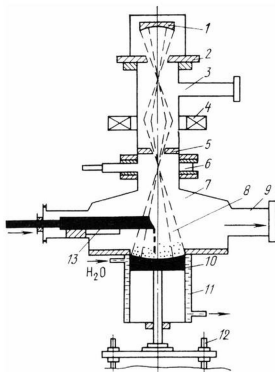


Рис. 3.18. Схема печи для плавки электронным пучком: 1 – катод электронной пушки; 2 – полый анод; 3 – патрубок к вакуумной системе; 4 – электромагнитная катушка (линза); 5 – диафрагма; 6 – шибер; 7 – плавильная камера; 8 – электронный пучок; 9 – патрубок к вакуумной системе; 10 – выплавляемый слиток; 11 – охлаждаемый водой медный кристаллизатор; 12 – механизм вытягивания слитка; 13 – переплавляемая заготовка (спеченный штабик)

При электрошлаковом переплаве металл, используемый как расходуемый электрод, переплавляется в ванне электропроводного синтетического шлака под действием теплоты, выделяющейся в шлаке при прохождении через него электрического тока. Металл просачивается через шлак и застывает под ним в виде слитка. Обработка шлаком очищает металл от примесей, а затвердевание в водоохлаждаемом кристаллизаторе обеспечивает желаемую структуру металла. Электрошлаковые печи по конструкции проще вакуумных дуговых, а электрический режим в них значительно стабильнее.

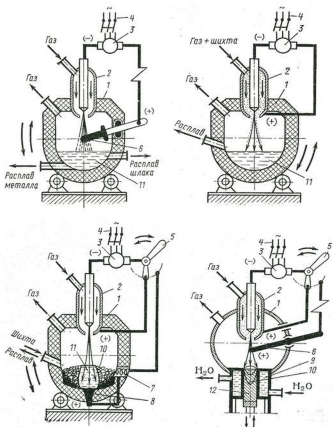


Рис. 3.20. Схема плазменной установки (установка приведена в четырех проекциях): 1 – корпус печи; 2 – плазмотрон; 3 – преобразователь тока; 4 – сеть переменного тока; 5 – переключатель с дугового на струйный режим; 6 – расходуемый электрод (компактная шихта); 7 – катушка для перемешивания расплава; 8 – подовый электрод; 9 – кристаллизатор; 10 – шихта; 11 – расплав; 12 – слиток

ТЕСТЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ

1. Три вида примесей в металлах и их характеристика.
2. Способы очистки металлов от неметаллических и газовых примесей. Сущность каждого из способов.
3. Четыре группы методов очистки металлов от металлических примесей.
4. Сущность любого метода рафинирования от металлических примесей.
5. В каких единицах выражается чистота металлов и содержание примесей?
6. Четыре категории степени чистоты реактивов.
7. Промилле: обозначение и соотношение с процентом.
8. Раскройте сущность единиц ppm, ppb и ppt.
9. Выразите в процентах чистоту металлов, записанную как 3N+, 4N3, 6N7.
10. Расшифруйте содержание примеси бора в кремнии, выраженное как 1010 и 1020 ат/см³. В каком из этих двух случаев кремний чище?
11. Понятие ликвации.
12. Сущность метода ликвационного рафинирования.
13. Раскройте сущность и опишите условия проведения (технологии) процесса грубого обезмеживания черного свинца.
14. Сущность метода сульфидирующего рафинирования и реакция процесса в общем виде.
15. Напишите последовательный ряд реакций тонкого обезмеживания и прокомментируйте их.
16. Приведите пример рафинирования металла от серы.
17. Сущность интерметаллидного рафинирования на примере очистки черного свинца от благородных металлов.
18. Каким способом можно очистить черновой свинец от висмута? Опишите предлагаемый способ.
19. Три физико-химических условия осуществления окислительного рафинирования.
20. Напишите последовательный ряд химических реакций огневого рафинирования меди от железа и прокомментируйте их.
21. Напишите формулу для определения остаточной концентрации железа в меди. Какие условия необходимо создать для минимизации содержания железа исходя из анализа формулы?
22. Технология огневого рафинирования черновой меди.

23. Понятие раскисления. Требования к раскислителю.
24. Опишите процесс раскисления меди углеродом.
25. Приведите примеры (реакции) применения металлов для раскисления стали и меди.
26. Физико-химическая сущность щелочного рафинирования (на примере очистки чернового свинца от мышьяка, сурьмы и олова).
27. Последовательные реакции хлорного рафинирования свинца от цинка.
28. Последовательные реакции хлорного рафинирования алюминия от магния.
29. Реакция флюсового рафинирования вторичного алюминия от магния.
30. Понятие дистилляции.
31. Сущность метода дистилляционного рафинирования и примеры его применения.
32. Диаграмма фазового равновесия в координатах $P - T$ для однокомпонентной системы.
33. Диаграммы в координатах $P - N$ и $T - N$ для двухкомпонентной системы.
34. Роль вакуума при дистилляции.
35. Сущность вакуумного дистилляционного рафинирования (на примере обесцинкования свинца).
36. Опишите процесс вакуумной сепарации реакционной массы, образующейся при магнетермическом восстановлении тетрахлорида титана.
37. Понятие ректификации.
38. Что такое флегма и флегмовое число?
39. Изобразите на диаграмме состояния системы $\text{TiCl}_4 - \text{SiCl}_4$ последовательное изменение состава пара и жидкости при ректификации.
40. Состав ректификационной установки и устройство колонны.
41. Понятие о химических транспортных реакциях.
42. Опишите одной реакцией в общем виде принцип перегонки вещества методом ХТР.
43. Два отличия метода ХТР от обычной дистилляции.
44. Что такое субсоединение и чем определяется вероятность его образования?
45. Сущность метода очистки металлов через их субсоединения на примере алюминия (реакции).
46. Сущность йодидного метода очистки металлов и на примере циркония (реакции).

47. Сущность и стадии карбонильного рафинирования.
48. Кристаллофизическое рафинирование: сущность и разновидности метода.
49. Схема, иллюстрирующая метод Чохральского.
50. Схема, иллюстрирующая метод зонной плавки.
51. Коэффициент распределения: аналитическое выражение и возможные численные значения.
52. Изобразите начальные участки диаграмм состояния системы «металл–примесь» для случаев $K_0 < 1$ и $K_0 > 1$.
53. Что такое $K_{эф}$, чем он по существу отличается от K_0 , от каких факторов зависит?
54. Приведенная скорость роста равна $f\delta/D$. Расшифруйте обозначения f , δ , D .
55. В каких случаях $K_{эф} \rightarrow 1$ и $K_{эф} \rightarrow 0$?
56. Электрохимическое рафинирование: три стадии электродного процесса, электрохимическая и диффузионная кинетика.
57. Электрохимическое рафинирование: поведение примесей в зависимости от величины и знака их электродного потенциала.
58. Примеры электрохимического рафинирования в водных растворах и расплавленных солях.

Библиографический список

Беляев А.И., Жемчужина Е.А., Фирсанова Л.А. Металлургия чистых металлов и элементарных полупроводников: Учеб. пособие. – М.: Metallurgy, 1969. – 504 с.

Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов: Учеб. – М.: Metallurgy, 1993. – 384 с.

Деятовых Г.Г., Еллиев Ю.Е. Глубокая очистка веществ: Учеб. пособие. – М.: Высшая школа, 1990. – 192 с.

Емельянов В.С., Евстюхин А.И., Шулов В.А. Теория процессов получения чистых металлов, сплавов и интерметаллидов: Учеб. пособие. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 144 с.

Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевский Л.В. Теория гидрометаллургических процессов: Учеб. – М.: Metallurgy, 1983. – 423 с.

Карпухин В.В. Печи для цветных и редких металлов: Учеб. – М.: Metallurgy, 1993. – 415 с.

Крапухин В.В., Соколов И.А., Кузнецов Г.Д. Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов: Учеб. – М.: Metallurgy, 1982. – 351 с.

Курдюмов А.В., Пикунов М.В., Чурсин В.М. Литейное производство цветных и редких металлов: Учеб. пособие. – М.: Metallurgy, 1982. – 352 с.

Матвеев Ю.Н., Стрижко В.С. Технология металлургического производства: Учеб. – М.: Metallurgy, 1986. – 368 с.

Методы получения чистых металлов / Под ред. В.С. Емельянова и А.И. Евстюхина. – М.: ИЛ, 1957. – 384 с.

Надольский А.П. Расчеты процессов и аппаратов производства тугоплавких металлов: Учеб. пособие. – М.: Metallurgy, 1980. – 128 с.

Николаев И.В., Москвитин В.И., Фомин Б.А. Металлургия легких металлов: Учеб. – М.: Metallurgy, 1997. – 432 с.

Основы металлургии. Т. 1. Ч. 2. – М.: Metallurgizdat, 1961. – 780 с.

Процессы и аппараты цветной металлургии: Учеб. / С.С. Набойченко, Н.Г. Агеев, А.П. Дорошкевич и др. Под ред. С.С. Набойченко. – Екатеринбург: УГТУ, 1997. – 648 с.

Раков Э.Г., Хаустов С.В. Процессы и аппараты производств радиоактивных и редких металлов: Учеб. – М.: Metallurgy, 1993. – 384 с.

Сверхчистые металлы: Сб. докладов. – М.: Metallurgy, 1966. – 230 с.

Сучков А.Б. Электролитическое рафинирование в расплавленных средах. – М.: Металлургия, 1970. – 256 с.

Тихинский Г.Ф., Ковтун Г.П., Ажасжа В.М. Получение сверхчистых редких металлов. – М.: Металлургия, 1986. – 160 с.

Уткин Н.И. Производство цветных металлов: Учеб. – М.: Интернет Инжиниринг, 2000. – 442 с.

Финкельштейн Д.Н. Чистота вещества. – М.: Атомиздат, 1975. – 224 с.

Худяков И.Ф., Дорошкевич А.П., Карелов С.В. Металлургия вторичных тяжелых цветных металлов: Учеб. – М.: Металлургия, 1987. – 528 с.

Чистые и сверхчистые металлы / В.Е. Иванов, И.И. Папилов, Г.Ф. Тихинский, В.М. Амоненко. – М.: Металлургия, 1965. – 263 с.

Электронная плавка металлов: Учеб. / Г.Р. Заборонок, Т.И. Зеленцов, А.С. Рожин, Б.Г. Соколов. – М.: Металлургия, 1972. – 348 с.

Учебное издание

Колобов Герман Александрович
Елютин Александр Вячеславович
Ракова Наталья Николаевна
Брузк Владимир Николаевич

ОСНОВЫ РАФИНИРОВАНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Учебное пособие

Редактор *Л.М. Цесарская*

Компьютерная верстка *М.А. Шамариной*

Подписано в печать 08.04.10	Бумага офсетная	
Формат 60 × 90 ¹ / ₁₆	Печать офсетная	Уч.-изд. л. 5,8
Рег. № 092	Тираж 180 экз.	Заказ 2642

Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»,
119049, Москва, Ленинский пр-т, 4

Издательский Дом МИСиС,
119049, Москва, Ленинский пр-т, 4
Тел. (495) 638-45-22

Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСиС
119049, Москва, Ленинский пр-т, 4
Тел. (495) 236-76-17, тел./факс (495) 236-76-35